

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 5 月 7 日
Date of Application:

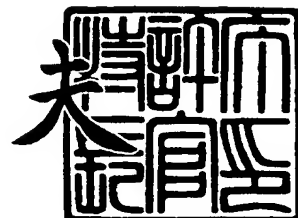
出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 1 2 9 1 5 0
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 1 2 9 1 5 0]

出 願 人 富 士 写 真 フ ィ ル ム 株 式 会 社
Applicant(s):

2 0 0 4 年 2 月 2 7 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 FSP-04916

【提出日】 平成15年 5月 7日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 G02F 1/13
G02F 1/15

【発明者】

【住所又は居所】 静岡県榛原郡吉田町川尻 4 0 0 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 加納 丈嘉

【発明者】

【住所又は居所】 静岡県榛原郡吉田町川尻 4 0 0 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 川村 浩一

【特許出願人】

【識別番号】 000005201

【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社

【代理人】

【識別番号】 100079049

【弁理士】

【氏名又は名称】 中島 淳

【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

【識別番号】 100084995

【弁理士】

【氏名又は名称】 加藤 和詳

【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

【識別番号】 100085279

【弁理士】

【氏名又は名称】 西元 勝一

【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

【識別番号】 100099025

【弁理士】

【氏名又は名称】 福田 浩志

【電話番号】 03-3357-5171

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 006839

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9800120

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 微粒子吸着パターン形成方法、及び微粒子吸着パターン材料

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 支持体上に、側鎖に重合開始能を有する官能基及び架橋性基を有するポリマーを架橋反応により固定化してなる重合開始層を形成する工程と、

該重合開始層表面に、極性基を有するグラフトポリマーがパターン状に存在するパターンを形成する工程と、

該グラフトポリマーに微粒子を吸着させる工程と、

を有することを特徴とする微粒子吸着パターン形成方法。

【請求項 2】 支持体上に、側鎖に重合開始能を有する官能基及び架橋性基を有するポリマーを架橋反応により固定化してなる重合開始層を有し、該重合開始層表面に、極性基を有し該極性基に微粒子を吸着させてなるグラフトポリマーがパターン状に存在することを特徴とする微粒子吸着パターン材料。

【請求項 3】 支持体上に、側鎖に重合開始能を有する官能基及び架橋性基を有するポリマーを架橋反応により固定化してなる重合開始層を形成する工程と、

該重合開始層に、重合可能な官能基と極性基とを有する化合物を接触させ、放射線を画像様に照射することにより、グラフト重合を用いて当該重合開始層表面にグラフトポリマーを生成させて、該グラフトポリマー生成領域と非生成領域とからなるパターンを形成する工程と、

該グラフトポリマー生成領域に微粒子を吸着させる工程と、

を有することを特徴とする微粒子吸着パターン形成方法。

【請求項 4】 支持体上に、側鎖に重合開始能を有する官能基及び架橋性基を有するポリマーを架橋反応により固定化してなる重合開始層を形成し、該重合開始層に、重合可能な官能基と極性基とを有する化合物を接触させ、放射線を画像様に照射することにより、グラフト重合を用いて当該重合開始層表面にグラフトポリマーを生成させて、該グラフトポリマー生成領域と非生成領域とからなるパターンを形成した後、該グラフトポリマー生成領域に微粒子を吸着させたこと

を特徴とする微粒子吸着パターン材料。

【請求項 5】 支持体上に、側鎖に重合開始能を有する官能基及び架橋性基を有するポリマーを架橋反応により固定化してなる重合開始層を形成する工程と

、
該重合開始層に直接化学的に結合し、かつ、熱、酸又は輻射線により親疎水性が変化する官能基を有する高分子化合物からなる高分子化合物層を設け、該高分子化合物層に画像様に熱、酸又は輻射線を与えることにより、当該重合開始層表面に親水性領域及び疎水性領域とからなるパターンを形成する工程と、

該親水性領域又は疎水性領域に微粒子を吸着させる工程と、

を有することを特徴とする微粒子吸着パターン形成方法。

【請求項 6】 支持体上に、側鎖に重合開始能を有する官能基及び架橋性基を有するポリマーを架橋反応により固定化してなる重合開始層を形成し、該重合開始層に直接化学的に結合し、かつ、熱、酸又は輻射線により親疎水性が変化する官能基を有する高分子化合物からなる高分子化合物層を設け、該高分子化合物層に画像様に熱、酸又は輻射線を与えることにより、当該重合開始層表面に親水性領域及び疎水性領域とからなるパターンを形成した後、該親水性領域又は疎水性領域に微粒子を吸着させたことを特徴とする微粒子吸着パターン材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、微粒子吸着パターン形成方法及び微粒子吸着パターン材料に関し、より詳細には、支持体上に強固で均質な微粒子吸着パターンを選択的に形成可能な微粒子吸着パターン形成方法、及び該微粒子吸着パターン形成方法により作製された該微粒子吸着パターン材料に関する。

【0002】

【従来の技術】

微粒子の配列技術は、触媒、記録材料、センサー、電子デバイス、光デバイス等の材料の高表面積化、高解像度化、並びに高密度化等の高機能化を図る上で重要な技術であり、その研究が盛んに行われている。

例えば、微粒子の液状分散媒体を基材上に展開して液体薄膜を形成し、液状分散媒体の液厚を減少制御し、液厚を粒子径サイズと同等かそれより小さくし、表面張力を用いて微粒子を凝集させる微粒子の凝集形成方法が提案されている。（特許文献 1 参照）この公報記載の発明によれば、微粒子の層を規則正しく凝集させて一様に並べることは可能になったが、所望の領域に微粒子をパターン状に配列させることは困難である。

【 0 0 0 3 】

また、微粒子をパターン状に配列させる技術としては、 TiO_2 のような酸化物基板の表面をパターン状に光照射し、表面に親疎水性パターンを作製し、そのパターンに応じて微粒子を配列させる方法が記載されている（例えば、特許文献 2 参照）。この方法によれば、微粒子のパターンを作製することは可能であるが、微粒子は単に物理的に付着しているだけで固定化されていないために剥がれ易く、各種デバイスとしての用途には不適であった。また、微粒子が付着したパターン以外の部分にも粒子が付着する傾向があり、パターン以外の部分に粒子が付着しない選択性の高いパターン形成方法が求められていた。

【 0 0 0 4 】

微粒子をパターン状に並べるその他の手法としては、G. M. Whitesidesらのマイクロスタンプを用いたパターン状微粒子積層方法が知られている（非特許文献 1 参照）。確かに、この方法によれば、サブミクロンサイズのポリマー微粒子を秩序よく集積することができ、また、パターン以外の部分には微粒子が付着しない選択性の高いパターン形成方法を提供しうるものである。しかし、この方法は操作が難しく、秩序正しい粒子積層体を作製するには溶媒蒸発速度のコントロールが必要であり、簡便に粒子積層体を作製できるものではなかった。また、作製できる面積が小さく、大面積の作製には適した方法ではなかった。さらに、この方法においても、パターン状に積層した微粒子と基材との間の吸着強度は弱く、実用化の観点からは、微粒子と基材との間の高い吸着強度が求められていた。

【 0 0 0 5 】

【特許文献 1】

第 2828374 号公報

【特許文献 2】

特開 2002-273209 号公報

【非特許文献 1】

E. Kim, Y. Xia, G. M. Whitesides,
「Advanced Materials」, 第 8 巻, Wiley
Interscience, 1996 年, 245 頁

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、前記従来における問題点を解決し、以下の目的を達成することを課題とする。

即ち、本発明の目的は、擦りなどの機械的な操作によっても剥がれることがない強固で均質な微粒子吸着パターンを、支持体上の所望の領域のみに簡便な操作で形成でき、且つ、大面積のパターン形成に対しても適用可能な微粒子吸着パターン形成方法、及び該微粒子吸着パターン形成方法により作製された微粒子吸着パターン材料を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】

本発明者等は、グラフトポリマーを表面に有する基材の特性に着眼し鋭意検討した結果、下記に示す手段により上記目的が達成されることを見出し本発明を完成するに至った。

【0008】

即ち、本発明の微粒子吸着パターン形成方法は、支持体上に、側鎖に重合開始能を有する官能基及び架橋性基を有するポリマーを架橋反応により固定化してなる重合開始層を形成する工程と、該重合開始層表面に、極性基を有するグラフトポリマーがパターン状に存在するパターンを形成する工程と、該グラフトポリマーに微粒子を吸着させる工程と、を有することを特徴とする微粒子吸着パターン形成方法である。

上記重合開始層を形成する工程においては、架橋反応による固定化が、架橋剤

を用いた架橋反応により行なわれることが好ましい。更に、かかる架橋剤を用いた架橋反応は、50～300℃の範囲の温度条件下で行なわれることが好ましい。

【0009】

本発明の微粒子吸着パターン材料は、支持体上に、側鎖に重合開始能を有する官能基及び架橋性基を有するポリマーを架橋反応により固定化してなる重合開始層を有し、該重合開始層表面に、極性基を有し該極性基に微粒子を吸着させてなるグラフトポリマーがパターン状に存在することを特徴とする微粒子吸着パターン材料である。

上記重合開始層の架橋反応による固定化は、架橋剤を用いた架橋反応により行なわれることが好ましい。更に、かかる架橋剤を用いた架橋反応は、50～300℃の範囲の温度条件下で行なわれることが好ましい。

【0010】

本発明の微粒子吸着パターン形成方法の好適な態様は、支持体上に、側鎖に重合開始能を有する官能基及び架橋性基を有するポリマーを架橋反応により固定化してなる重合開始層を形成する工程と、該重合開始層に、重合可能な官能基と極性基とを有する化合物を接触させ、放射線を画像様に照射することにより、グラフト重合を用いて当該重合開始層表面にグラフトポリマーを生成させて、該グラフトポリマー生成領域と非生成領域とからなるパターンを形成する工程と、該グラフトポリマー生成領域に微粒子を吸着させる工程と、を有することを特徴とする微粒子吸着パターン形成方法である。

上記極性基としては、イオン性基であることが好ましい。

また、上記重合開始層を形成する工程においては、架橋反応による固定化が、架橋剤を用いた架橋反応により行なわれることが好ましい。更に、かかる架橋剤を用いた架橋反応は、50～300℃の範囲の温度条件下で行なわれることが好ましい。

【0011】

本発明の微粒子吸着パターン材料の好適な態様は、支持体上に、側鎖に重合開始能を有する官能基及び架橋性基を有するポリマーを架橋反応により固定化して

なる重合開始層を形成し、該重合開始層に、重合可能な官能基と極性基とを有する化合物を接触させ、放射線を画像様に照射することにより、グラフト重合を用いて当該重合開始層表面にグラフトポリマーを生成させて、該グラフトポリマー生成領域と非生成領域とからなるパターンを形成した後、該グラフトポリマー生成領域に微粒子を吸着させたことを特徴とする微粒子吸着パターン材料である。

上記重合開始層の架橋反応による固定化は、架橋剤を用いた架橋反応により行なわれることが好ましい。更に、かかる架橋剤を用いた架橋反応は、50～300℃の範囲の温度条件下で行なわれることが好ましい。

【0012】

本発明の微粒子吸着パターン形成方法の他の好適な態様は、支持体上に、側鎖に重合開始能を有する官能基及び架橋性基を有するポリマーを架橋反応により固定化してなる重合開始層を形成する工程と、該重合開始層に直接化学的に結合し、かつ、熱、酸又は放射線により親疎水性が変化する官能基を有する高分子化合物からなる高分子化合物層を設け、該高分子化合物層に画像様に熱、酸又は放射線を与えることにより、当該重合開始層表面に親水性領域及び疎水性領域からなるパターンを形成する工程と、該親水性領域又は疎水性領域に微粒子を吸着させる工程と、を有することを特徴とする微粒子吸着パターン形成方法である。

また、上記重合開始層を形成する工程においては、架橋反応による固定化が、架橋剤を用いた架橋反応により行なわれることが好ましい。更に、かかる架橋剤を用いた架橋反応は、50～300℃の範囲の温度条件下で行なわれることが好ましい。

【0013】

本発明の微粒子吸着パターン材料の好適な態様は、支持体上に、側鎖に重合開始能を有する官能基及び架橋性基を有するポリマーを架橋反応により固定化してなる重合開始層を形成し、該重合開始層に直接化学的に結合し、かつ、熱、酸又は放射線により親疎水性が変化する官能基を有する高分子化合物からなる高分子化合物層を設け、該高分子化合物層に画像様に熱、酸又は放射線を与えることにより、当該重合開始層表面に親水性領域及び疎水性領域とからなるパターンを形成した後、該親水性領域又は疎水性領域に微粒子を吸着させたことを特徴とする

微粒子吸着パターン材料である。

上記重合開始層の架橋反応による固定化は、架橋剤を用いた架橋反応により行なわれることが好ましい。更に、かかる架橋剤を用いた架橋反応は、50～300℃の範囲の温度条件下で行なわれることが好ましい。

【0014】

本発明の作用は明確ではないが、以下のように推測される。

本発明に係るグラフトポリマーは、特定の物性を有する微粒子と相互作用を形成し得るポリマーであり、該特定の物性を有する微粒子に対して強い吸着性を示すものと考えられる。本発明においては、この特性を利用することで、グラフトポリマーに特定の物性を有する微粒子を、高密度に、配列・吸着することが可能となり、微粒子が有する各種の優れた機能を生かした微粒子吸着パターンを形成し得る。

【0015】

また、支持体上に、側鎖に重合開始能を有する官能基及び架橋性基を有するポリマーを架橋反応により固定化した重合開始層を形成することで、グラフト重合に用いる重合可能な官能基を有する化合物を含有する溶液を接触させた際に、その溶液中に重合開始層中の開始剤成分が溶出することを防止することができるため、支持体表面と直接結合をしていないホモポリマーの副生が抑えられるものと考えられる。

この結果、所定の領域において、総ての高分子鎖の末端が重合開始層に直接化学結合しているグラフト構造（グラフトポリマー）のみが生成することになる。本発明においては、このようなグラフトポリマーに微粒子を吸着させるため、微粒子が付着した後に磨耗などの機械的な操作が加えられた場合であっても、微粒子吸着パターンがグラフトポリマーごと支持体から剥離してしまうことがなく、微粒子の密着性が更に向上した強固な微粒子吸着パターンを得ることができるものと考えられる。

【0016】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の微粒子吸着パターン形成方法、及び微粒子吸着パターン材料に

ついて詳細に説明する。

【0017】

〔1〕 微粒子吸着パターン形成方法

本発明の微粒子吸着パターン形成方法について説明する。

本発明の微粒子吸着パターン形成方法は、支持体上に、（a）側鎖に重合開始能を有する官能基及び架橋性基を有するポリマーを架橋反応により固定化してなる重合開始層を形成する工程（以下、「重合開始層形成工程」と称する。）と、（b）該重合開始層表面に、極性基を有するグラフトポリマーがパターン状に存在するパターンを形成する工程と（以下、「パターン形成工程」と称する。）と、（c）該グラフトポリマーに微粒子を吸着させる工程（以下、「微粒子吸着工程」と称する。）と、を有することを特徴とする。

【0018】

上述のごとく、本発明の微粒子吸着パターン形成方法は、（a）重合開始層形成工程、（b）パターン形成工程、（c）微粒子吸着工程の少なくとも3工程を有するが、これら以外の他の工程を有していてもよい。

これらの各工程については、後述する本発明の好適な態様の説明において詳述する。

【0019】

本発明の微粒子吸着パターン形成方法の好適な態様は、下記（1）及び（2）に挙げる方法であるが、本発明はこれらの方法に限定されるものではない。

【0020】

（1）支持体上に、側鎖に重合開始能を有する官能基及び架橋性基を有するポリマーを架橋反応により固定化してなる重合開始層を形成する工程〔（a）工程〕と、該重合開始層に、重合可能な官能基と極性基とを有する化合物を接触させ、放射線を画像様に照射することにより、当該重合開始層表面にグラフトポリマー生成領域と非生成領域とからなるパターンを形成する工程〔（b）工程〕と、該グラフトポリマー生成領域に微粒子を吸着させる工程〔（c）工程〕と、を有する微粒子吸着パターン形成方法。（以下、「微粒子吸着パターン形成方法（1）」と称する。）

【0021】

(2) 支持体上に、側鎖に重合開始能を有する官能基及び架橋性基を有するポリマーを架橋反応により固定化してなる重合開始層を形成する工程〔(a) 工程〕と、該重合開始層に直接化学的に結合し、かつ、熱、酸又は輻射線により親疎水性が変化する官能基を有する高分子化合物からなる高分子化合物層を設け、該高分子化合物層に画像様に熱、酸又は輻射線を与えることにより、当該重合開始層表面に親水性領域及び疎水性領域とからなるパターンを形成する工程〔(b) 工程〕と、該親水性領域又は疎水性領域に微粒子を吸着させる工程〔(c) 工程〕と、を有する微粒子吸着パターン形成方法。(以下、「微粒子吸着パターン形成方法(2)」と称する。)

【0022】

〔微粒子吸着パターン形成方法(1)〕

まず、前記微粒子吸着パターン形成方法(1)について説明する。

<(a) 重合開始層形成工程>

本工程においては、支持体上に、側鎖に重合開始能を有する官能基及び架橋性基を有するポリマーを架橋反応により固定化してなる重合開始層を形成する。

重合開始層を構成する、側鎖に重合開始能を有する官能基及び架橋性基を有するポリマー(以下、適宜、特定重合開始ポリマーと称する。)としては、重合開始能を有する官能基(以下、適宜、重合開始基と称する。)を有する共重合成分と、架橋性基を有する共重合成分と、を含む共重合体であることが好ましい。

【0023】

〔重合開始能を有する官能基を有する共重合成分〕

特定重合開始ポリマーを構成する重合開始基を有する共重合成分としては、側鎖に、以下に示す重合開始能を有する構造が官能基としてペンダントされた、ラジカル、アニオン、又はカチオン重合可能な重合性基を有するモノマーであることが好ましい。即ち、この共重合成分は、分子内に、重合可能な重合性基と、重合開始能を有する官能基と、が共に存在する構造を有する。

重合開始能を有する構造としては、(a) 芳香族ケトン類、(b) オニウム塩化合物、(c) 有機過酸化物、(d) チオ化合物、(e) ヘキサアリアルビイミ

ダゾール化合物、(f) ケトオキシムエステル化合物、(g) ボレート化合物、(h) アジニウム化合物、(i) 活性エステル化合物、(j) 炭素ハロゲン結合を有する化合物、(k) ピリジウム類化合物等が挙げられる。以下に、上記(a) ~ (k) の具体例を挙げるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

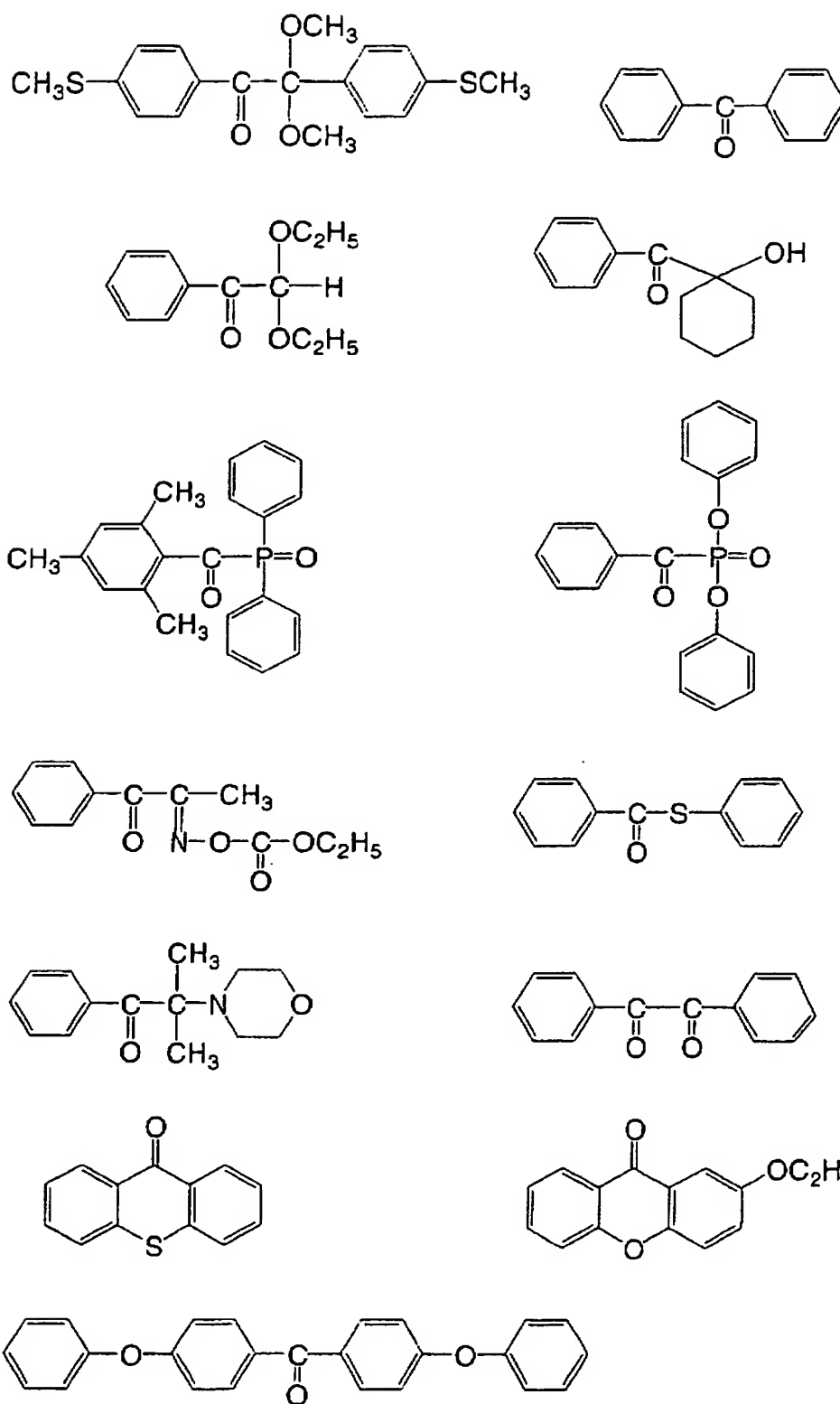
【0024】

(a) 芳香族ケトン類

本発明において、重合開始能を有する構造として好ましい(a) 芳香族ケトン類としては、「RADIATION CURING IN POLYMER SCIENCE AND TECHNOLOGY」J. P. Fouassier, J. F. Rabek (1993), p 77-117 記載のベンゾフェノン骨格或いはチオキサントン骨格を有する化合物が挙げられる。例えば、下記化合物が挙げられる。

【0025】

【化 1】



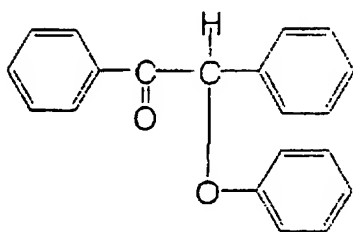
【0026】

中でも、特に好ましい (a) 芳香族ケトン類の例を以下に列記する。

特公昭 47-6416 記載の α -チオベンゾフェノン化合物、特公昭 47-3981 記載のベンゾインエーテル化合物、例えば、下記化合物が挙げられる。

【0027】

【化 2】

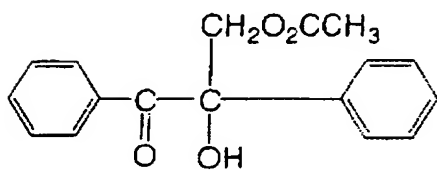


【0028】

特公昭 47-22326 記載の α -置換ベンゾイン化合物、例えば、下記化合物が挙げられる。

【0029】

【化 3】

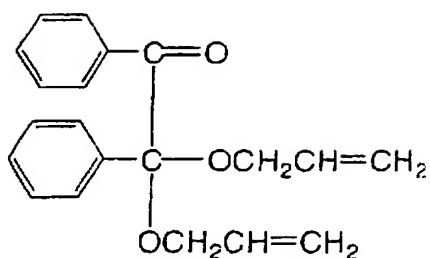


【0030】

特公昭 47-23664 記載のベンゾイン誘導体、特開昭 57-30704 記載のアロイルホスホン酸エステル、特公昭 60-26483 記載のジアルコキシベンゾフェノン、例えば、下記化合物が挙げられる。

【0031】

【化 4】

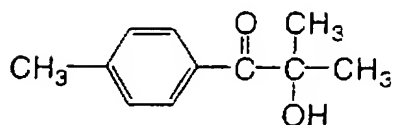


【0032】

特公昭60-26403、特開昭62-81345記載のベンゾインエーテル類、例えば、下記化合物が挙げられる。

【0033】

【化 5】

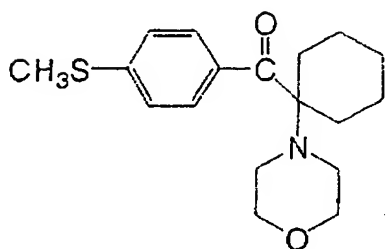
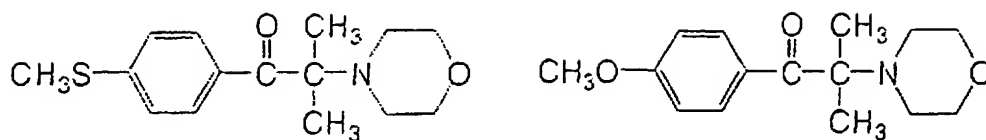


【0034】

特公平1-34242、米国特許第4,318,791号、ヨーロッパ特許0284561A1号記載の α -アミノベンゾフェノン類、例えば、下記化合物が挙げられる。

【0035】

【化6】

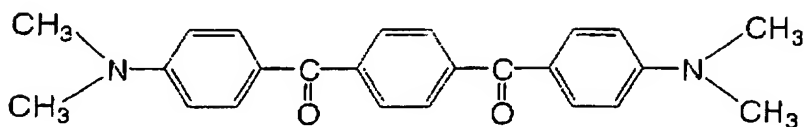


【0036】

特開平2-211452記載のp-ジメチルアミノベンゾイルベンゼン、例えば、下記化合物が挙げられる。

【0037】

【化7】

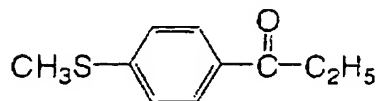


【0038】

特開昭61-194062記載のチオ置換芳香族ケトン、例えば、下記化合物が挙げられる。

【0039】

【化8】

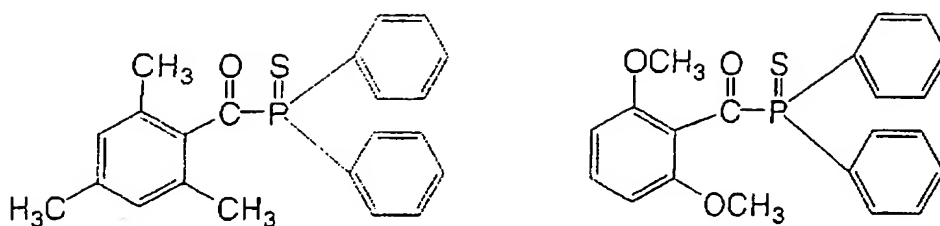


【0040】

特公平2-9597記載のアシルホスフィンスルフィド、例えば、下記化合物が挙げられる。

【0041】

【化9】

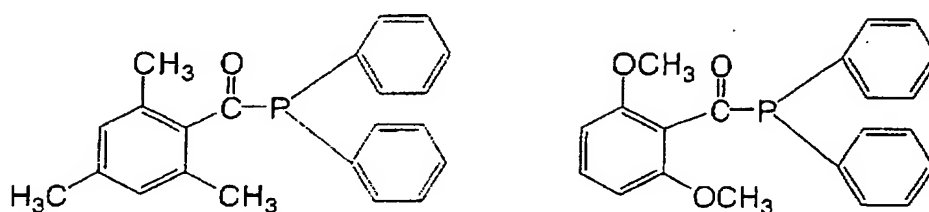


【0042】

特公平2-9596記載のアシルホスフィン、例えば、下記化合物が挙げられる。

【0043】

【化10】



【0044】

また、特公昭63-61950記載のチオキサントン類、特公昭59-42864記載のクマリン類等を挙げることもできる。

【0045】

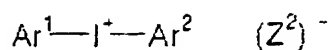
(b) オニウム塩化合物

本発明において、重合開始能を有する構造として好ましい(b)オニウム塩化合物としては、下記一般式(1)～(3)で表される化合物が挙げられる。

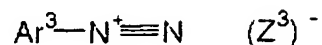
【0046】

【化 11】

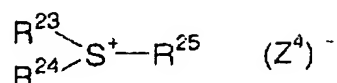
一般式 (1)



一般式 (2)



一般式 (3)



【0047】

一般式 (1) 中、 Ar^1 と Ar^2 は、それぞれ独立に、置換基を有していてもよい炭素原子数 20 個以下のアリール基を示す。このアリール基が置換基を有する場合の好ましい置換基としては、ハロゲン原子、ニトロ基、炭素原子数 12 個以下のアルキル基、炭素原子数 12 個以下のアルコキシ基、又は炭素原子数 12 個以下のアリールオキシ基が挙げられる。 $(\text{Z}^2)^-$ はハロゲンイオン、過塩素酸イオン、カルボン酸イオン、テトラフルオロボレートイオン、ヘキサフルオロホスフェートイオン、及びスルホン酸イオンからなる群より選択される対イオンを表し、好ましくは、過塩素酸イオン、ヘキサフルオロフォスフェートイオン、及びアリールスルホン酸イオンである。

【0048】

一般式 (2) 中、 Ar^3 は、置換基を有していてもよい炭素原子数 20 個以下のアリール基を示す。好ましい置換基としては、ハロゲン原子、ニトロ基、炭素原子数 12 個以下のアルキル基、炭素原子数 12 個以下のアルコキシ基、炭素原子数 12 個以下のアリールオキシ基、炭素原子数 12 個以下のアルキルアミノ基、炭素原子数 12 個以下のジアルキルアミノ基、炭素原子数 12 個以下のアリールアミノ基又は、炭素原子数 12 個以下のジアリールアミノ基が挙げられる。(

Z³)-は(Z²)-と同義の対イオンを表す。

【0049】

一般式(3)中、R²³、R²⁴及びR²⁵は、それぞれ同じでも異なってもよく、置換基を有していてもよい炭素原子数20個以下の炭化水素基を示す。好ましい置換基としては、ハロゲン原子、ニトロ基、炭素原子数12個以下のアルキル基、炭素原子数12個以下のアルコキシ基、又は炭素原子数12個以下のアリールオキシ基が挙げられる。(Z⁴)-は(Z²)-と同義の対イオンを表す。

【0050】

本発明において、好適に用いることのできる(b)オニウム塩化合物の具体例としては、特開2001-133969号公報の段落番号[0030]～[0033]、特開2001-305734号公報の段落番号[0048]～[0052]、及び、特開2001-343742号公報の段落番号[0015]～[0046]に記載されたものなどを挙げることができる。

【0051】

(c) 有機過酸化物

本発明において、重合開始能を有する構造として好ましい(c)有機過酸化物としては、分子中に酸素-酸素結合を1個以上有する有機化合物のほとんど全てが含まれるが、その例としては、メチルエチルケトンパーオキシド、シクロヘキサノンパーオキシド、3,3,5-トリメチルシクロヘキサノンパーオキシド、メチルシクロヘキサノンパーオキシド、アセチルアセトンパーオキシド、1,1-ビス(ターシャリーブチルパーオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、1,1-ビス(ターシャリーブチルパーオキシ)シクロヘキサン、2,2-ビス(ターシャリーブチルパーオキシ)ブタン、ターシャリーブチルヒドロパーオキシド、クメンヒドロパーオキシド、ジイソプロピルベンゼンヒドロパーオキシド、パラメタンヒドロパーオキシド、2,5-ジメチルヘキサン-2,5-ジヒドロパーオキシド、1,1,3,3-テトラメチルブチルヒドロパーオキシド、ジターシャリーブチルパーオキシド、ターシャリーブチルクミルパーオキシド、ジクミルパーオキシド、ビス(ターシャリーブチルパーオキシイソプロピル)ベンゼン、2,5-ジメチル-2

, 5-ジ (ターシャリーブチルパーオキシ) ヘキサン、2, 5-キサンオイルパーオキサイド、過酸化こはく酸、過酸化ベンゾイル、2, 4-ジクロロベンゾイルパーオキサイド、メタートルオイルパーオキサイド、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ-2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネート、ジ-2-エトキシエチルパーオキシジカーボネート、ジメトキシイソプロピルパーオキシカーボネート、ジ (3-メチル-3-メトキシブチル) パーオキシジカーボネート、ターシャリーブチルパーオキシアセテート、ターシャリーブチルパーオキシピバレート、ターシャリーブチルパーオキシネオデカノエート、ターシャリーブチルパーオキシオクタノエート、ターシャリーブチルパーオキシ-3, 5, 5-トリメチルヘキサノエート、ターシャリーブチルパーオキシラウレート、ターシャリーカーボネート、3, 3' 4, 4'-テトラ- (t-ブチルパーオキシカルボニル) ベンゾフェノン、3, 3' 4, 4'-テトラ- (t-アミルパーオキシカルボニル) ベンゾフェノン、3, 3' 4, 4'-テトラ- (t-ヘキシルパーオキシカルボニル) ベンゾフェノン、3, 3' 4, 4'-テトラ- (t-オクチルパーオキシカルボニル) ベンゾフェノン、3, 3' 4, 4'-テトラ- (クミルパーオキシカルボニル) ベンゾフェノン、3, 3' 4, 4'-テトラ- (p-イソプロピルクミルパーオキシカルボニル) ベンゾフェノン、カルボニルジ (t-ブチルパーオキシ二水素二フタレート)、カルボニルジ (t-ヘキシルパーオキシ二水素二フタレート) 等が挙げられる。

【0052】

これらの中でも、3, 3' 4, 4'-テトラ- (t-ブチルパーオキシカルボニル) ベンゾフェノン、3, 3' 4, 4'-テトラ- (t-アミルパーオキシカルボニル) ベンゾフェノン、3, 3' 4, 4'-テトラ- (t-ヘキシルパーオキシカルボニル) ベンゾフェノン、3, 3' 4, 4'-テトラ- (t-オクチルパーオキシカルボニル) ベンゾフェノン、3, 3' 4, 4'-テトラ- (クミルパーオキシカルボニル) ベンゾフェノン、3, 3' 4, 4'-テトラ- (p-イソプロピルクミルパーオキシカルボニル) ベンゾフェノン、ジ-t-ブチルジパーオキシイソフタレートなどの過酸化エステル系が好ましく用いられる。

【0053】

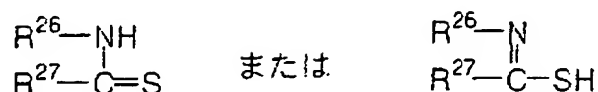
(d) チオ化合物

本発明において、重合開始能を有する構造として好ましい (d) チオ化合物としては、下記一般式 (4) で示される構造を有する化合物が挙げられる。

【0054】

【化12】

一般式 (4)



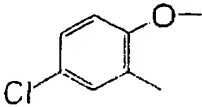
【0055】

(一般式 (4) 中、 R^{26} はアルキル基、アリール基又は置換アリール基を示し、 R^{27} は水素原子又はアルキル基を示す。また、 R^{26} と R^{27} は、互いに結合して酸素、硫黄及び窒素原子から選ばれたヘテロ原子を含んでもよい5員ないし7員環を形成するのに必要な非金属原子群を示す。)

上記一般式 (4) におけるアルキル基としては炭素原子数1～4個のものが好ましい。また、アリール基としてはフェニル、ナフチルのような炭素原子数6～10個のものが好ましく、置換アリール基としては、上記のようなアリール基に塩素原子のようなハロゲン原子、メチル基のようなアルキル基、メトシキ基、エトキシ基のようなアルコキシ基で置換されたものが含まれる。 R^{27} は、好ましくは炭素原子数1～4個のアルキル基である。一般式 (4) で示されるチオ化合物の具体例としては、下記に示すような化合物が挙げられる。

【0056】

【表 1】

No.	R ²⁶	R ²⁷
1	-H	-H
2	-H	-CH ₃
3	-CH ₃	-H
4	-CH ₃	-CH ₃
5	-C ₆ H ₅	-C ₂ H ₅
6	-C ₆ H ₅	-C ₄ H ₉
7	-C ₆ H ₄ Cl	-CH ₃
8	-C ₆ H ₄ Cl	-C ₄ H ₉
9	-C ₆ H ₄ -CH ₃	-C ₄ H ₉
10	-C ₆ H ₄ -OCH ₃	-CH ₃
11	-C ₆ H ₄ -OCH ₃	-C ₂ H ₅
12	-C ₆ H ₄ -OC ₂ H ₅	-CH ₃
13	-C ₆ H ₄ -OC ₂ H ₅	-C ₂ H ₅
14	-C ₆ H ₄ -OCH ₃	-C ₄ H ₉
15	-(CH ₂) ₂ -	
16	-(CH ₂) ₂ -S-	
17	-CH(CH ₃)-CH ₂ -S-	
18	-CH ₂ -CH(CH ₃)-S-	
19	-C(CH ₃) ₂ -CH ₂ -S-	
20	-CH ₂ -C(CH ₃) ₂ -S-	
21	-(CH ₂) ₂ -O-	
22	-CH(CH ₃)-CH ₂ -O-	
23	-C(CH ₃) ₂ -CH ₂ -O-	
24	-CH=CH-N(CH ₃)-	
25	-(CH ₂) ₃ -S-	
26	-(CH ₂) ₂ -CH(CH ₃)-S-	
27	-(CH ₂) ₃ -O-	
28	-(CH ₂) ₅ -	
29	-C ₆ H ₄ -O-	
30	-N=C(SCH ₃)-S-	
31	-C ₆ H ₄ -NH-	
32		

【0057】

(e) ヘキサアリアルビイミダゾール化合物

本発明において、重合開始能を有する構造として好ましい (e) ヘキサアリールビイミダゾール化合物としては、特公昭 45-37377 号、特公昭 44-86516 号記載のロフィンダイマー類、例えば、2, 2'-ビス (o-クロロフェニル) -4, 4', 5, 5'-テトラフェニルビイミダゾール、2, 2'-ビス (o-ブromoフェニル) -4, 4', 5, 5'-テトラフェニルビイミダゾール、2, 2'-ビス (o, p-ジクロロフェニル) -4, 4', 5, 5'-テトラフェニルビイミダゾール、2, 2'-ビス (o-クロロフェニル) -4, 4', 5, 5'-テトラ (m-メトキシフェニル) ビイミダゾール、2, 2'-ビス (o, o'-ジクロロフェニル) -4, 4', 5, 5'-テトラフェニルビイミダゾール、2, 2'-ビス (o-ニトロフェニル) -4, 4', 5, 5'-テトラフェニルビイミダゾール、2, 2'-ビス (o-メチルフェニル) -4, 4', 5, 5'-テトラフェニルビイミダゾール、2, 2'-ビス (o-トリフルオロフェニル) -4, 4', 5, 5'-テトラフェニルビイミダゾール等が挙げられる。

【0058】

(f) ケトオキシムエステル化合物

本発明において、重合開始能を有する構造として好ましい (f) ケトオキシムエステル化合物としては、3-ベンゾイロキシイミノブタン-2-オン、3-アセトキシイミノブタン-2-オン、3-プロピオニルオキシイミノブタン-2-オン、2-アセトキシイミノペンタン-3-オン、2-アセトキシイミノ-1-フェニルプロパン-1-オン、2-ベンゾイロキシイミノ-1-フェニルプロパン-1-オン、3-p-トルエンシルホニルオキシイミノブタン-2-オン、2-エトキシカルボニルオキシイミノ-1-フェニルプロパン-1-オン等が挙げられる。

【0059】

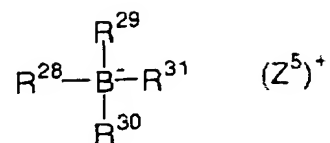
(g) ボレート化合物

本発明において、重合開始能を有する構造として好ましい (g) ボレート化合物の例としては、下記一般式 (5) で表される化合物を挙げることができる。

【0060】

【化13】

一般式(5)



【0061】

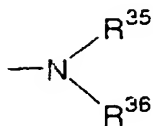
(一般式(5)中、 R^{28} 、 R^{29} 、 R^{30} 及び R^{31} は互いに同一でも異なってもよく、各々置換若しくは非置換のアルキル基、置換若しくは非置換のアリール基、置換若しくは非置換のアルケニル基、置換若しくは非置換のアルキニル基、又は置換若しくは非置換の複素環基を示し、 R^{28} 、 R^{29} 、 R^{30} 及び R^{31} はその2個以上の基が結合して環状構造を形成してもよい。ただし、 R^{28} 、 R^{29} 、 R^{30} 及び R^{31} のうち、少なくとも1つは置換若しくは非置換のアルキル基である。 $(\text{Z}^5)^+$ はアルカリ金属カチオン又は第4級アンモニウムカチオンを示す。)

【0062】

上記 $\text{R}^{28} \sim \text{R}^{31}$ のアルキル基としては、直鎖、分枝、環状のものが含まれ、炭素原子数1～18のものが好ましい。具体的にはメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、オクチル、ステアシル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシルなどが含まれる。また置換アルキル基としては、上記のようなアルキル基に、ハロゲン原子(例えば、 $-\text{Cl}$ 、 $-\text{Br}$ など)、シアノ基、ニトロ基、アリール基(好ましくは、フェニル基)、ヒドロキシ基、 $-\text{COOR}^{32}$ (ここで R^{32} は、水素原子、炭素数1～14のアルキル基、又はアリール基を示す)、 $-\text{OCOR}^{33}$ 又は $-\text{OR}^{34}$ (ここで R^{33} 、 R^{34} は炭素数1～14のアルキル基、又はアリール基を示す)、及び下記式で表されるものを置換基として有するものが含まれる。

【0063】

【化 14】



【0064】

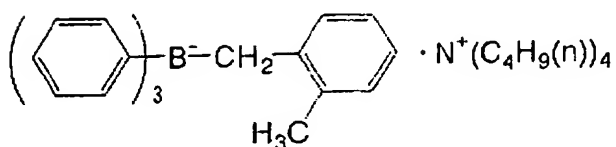
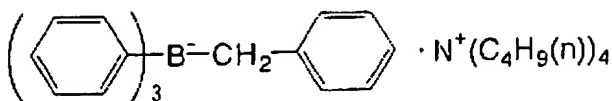
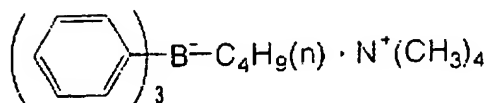
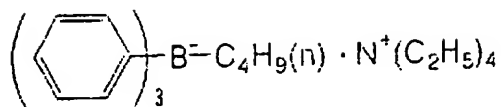
(式中、 R^{35} 、 R^{36} は独立して水素原子、炭素数1～14のアルキル基、又はアリール基を示す)

【0065】

上記 $\text{R}^{28} \sim \text{R}^{31}$ のアリール基としては、フェニル基、ナフチル基などの1～3環のアリール基が含まれ、置換アリール基としては、上記のようなアリール基に前述の置換アルキル基の置換基又は、炭素数1～14のアルキル基を有するものが含まれる。上記 $\text{R}^{28} \sim \text{R}^{31}$ のアルケニル基としては、炭素数2～18の直鎖、分枝、環状のものが含まれ、置換アルケニル基の置換基としては、前記の置換アルキル基の置換基として挙げたものが含まれる。上記 $\text{R}^{28} \sim \text{R}^{31}$ のアルキニル基としては、炭素数2～28の直鎖又は分枝のものが含まれ、置換アルキニル基の置換基としては、前記置換アルキル基の置換基として挙げたものが含まれる。また、上記 $\text{R}^{28} \sim \text{R}^{31}$ の複素環基としてはN、S及びOの少なくとも1つを含む5員環以上、好ましくは5～7員環の複素環基が挙げられ、この複素環基には縮合環が含まれていてもよい。更に置換基として前述の置換アリール基の置換基として挙げたものを有していてもよい。一般式(5)で示される化合物例としては具体的には米国特許3,567,453号、同4,343,891号、ヨーロッパ特許109,772号、同109,773号に記載されている化合物及び以下に示すものが挙げられる。

【0066】

【化 15】



【0067】

(h) アジニウム化合物

本発明において、重合開始能を有する構造として好ましい (h) アジニウム塩化合物としては、特開昭 63-138345 号、特開昭 63-142345 号、特開昭 63-142346 号、特開昭 63-143537 号並びに特公昭 46-42363 号記載の N-O 結合を有する化合物群を挙げることができる。

【0068】

(i) 活性エステル化合物

本発明において、重合開始能を有する構造として好ましい (i) 活性エステル化合物としては、特公昭 62-6223 記載のイミドスルホネート化合物、特公昭 63-14340 号、特開昭 59-174831 号記載の活性スルホネート類を挙げることができる。

【0069】

(j) 炭素ハロゲン結合を有する化合物

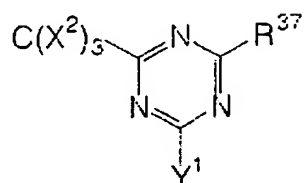
本発明において、重合開始能を有する構造として好ましい (j) 炭素ハロゲン

結合を有する化合物としては、下記一般式 (6) から (12) のものを挙げる
ことができる。

【0070】

【化16】

一般式 (6)



【0071】

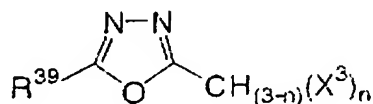
上記一般式 (6) で表される化合物。

(一般式 (6) 中、 X^2 はハロゲン原子を表わし、 Y^1 は $-\text{C}(\text{X}^2)_3$ 、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{NHR}^{38}$ 、 $-\text{NR}^{38}$ 、 $-\text{OR}^{38}$ を表わす。ここで R^{38} はアルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基を表わす。また、 R^{37} は $-\text{C}(\text{X}^2)_3$ 、アルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基、置換アルケニル基を表わす。)

【0072】

【化17】

一般式 (7)



【0073】

上記一般式 (7) で表される化合物。

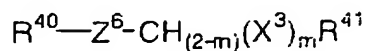
(一般式 (7) 中、 R^{39} は、アルキル基、置換アルキル基、アルケニル基、置換アルケニル基、アリール基、置換アリール基、ハロゲン原子、アルコキシ基、置換アルコキシ基、ニトロ基又はシアノ基であり、 X^3 はハロゲン原子であり、

n は 1 ～ 3 の整数である。)

【0074】

【化18】

一般式 (8)



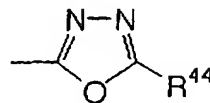
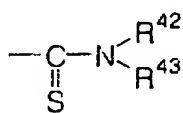
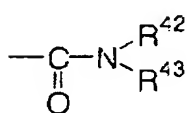
【0075】

上記一般式 (8) で表される化合物。

(一般式 (8) 中、 R^{40} は、アリール基又は置換アリール基であり、 R^{41} は、以下に示す基又はハロゲンであり、 Z^6 は $-C(=O)-$ 、 $-C(=S)-$ 又は $-SO_2-$ である。また、 X^3 はハロゲン原子であり、 m は 1 又は 2 である。)

【0076】

【化19】



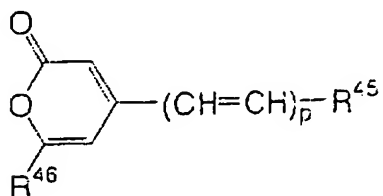
【0077】

(式中、 R^{42} 、 R^{43} はアルキル基、置換アルキル基、アルケニル基、置換アルケニル基、アリール基又は置換アリール基であり、 R^{44} は一般式 (6) 中の R^{38} と同じである。)

【0078】

【化20】

一般式 (9)



【0079】

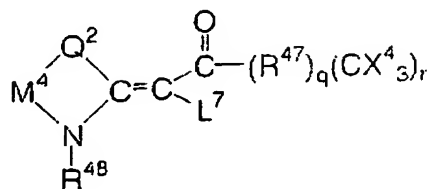
上記一般式 (9) で表される化合物。

(一般式 (9) 中、 R^{45} は置換されていてもよいアリール基又は複素環式基であり、 R^{46} は炭素原子 1 ～ 3 個を有するトリハロアルキル基又はトリハロアルケニル基であり、 p は 1、2 又は 3 である。)

【0080】

【化 21】

一般式 (10)



【0081】

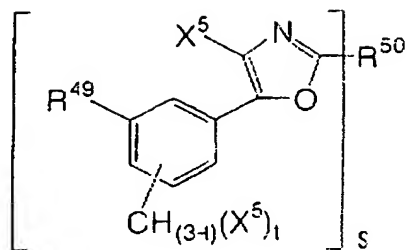
上記一般式 (10) で表わされるトリハロゲノメチル基を有するカルボニルメチレン複素環式化合物。

(一般式 (10) 中、 L^7 は水素原子又は式： $CO-(R^{47})_q(C(X^4)_3)_r$ の置換基であり、 Q^2 はイオウ、セレン又は酸素原子、ジアルキルメチレン基、アルケン-1, 2-イレン基、1, 2-フェニレン基又は $N-R$ 基であり、 M^4 は置換又は非置換のアルキレン基又はアルケニレン基であるか、又は 1, 2-アリーレン基であり、 R^{48} はアルキル基、アラルキル基又はアルコキシアリル基であり、 R^{47} は炭素環式又は複素環式の 2 価の芳香族基であり、 X^4 は塩素、臭素又はヨウ素原子であり、 $q=0$ 及び $r=1$ であるか又は $q=1$ 及び $r=1$ 又は 2 である。)

【0082】

【化 2 2】

一般式 (1 1)



【0083】

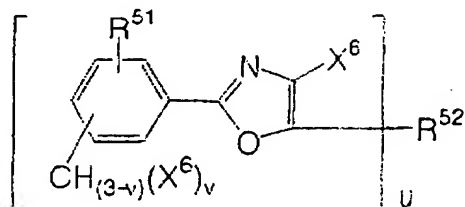
上記一般式 (1 1) で表わされる 4-ハロゲノ-5-(ハロゲノメチルフェニル)-オキサゾール誘導体。

(一般式 (1 1) 中、 X^5 はハロゲン原子であり、 t は 1~3 の整数であり、 s は 1~4 の整数であり、 R^{49} は水素原子又は $\text{CH}_{3-t}\text{X}^5_t$ 基であり、 R^{50} は s 価の置換されていてもよい不飽和有機基である)

【0084】

【化 2 3】

一般式 (1 2)



【0085】

上記一般式 (1 2) で表わされる 2-(ハロゲノメチルフェニル)-4-ハロゲノ-オキサゾール誘導体。

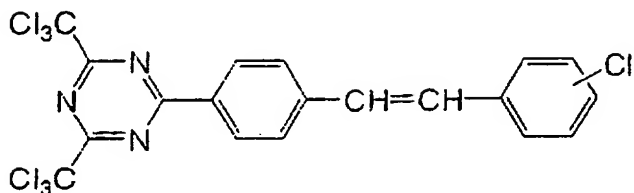
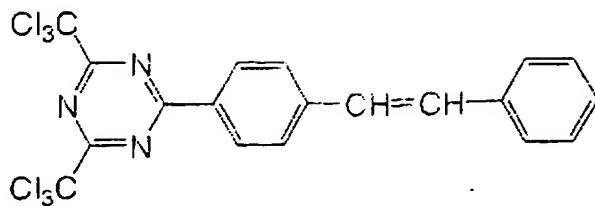
(一般式 (1 2) 中、 X^6 はハロゲン原子であり、 v は 1~3 の整数であり、 u は 1~4 の整数であり、 R^{51} は水素原子又は $\text{CH}_{3-v}\text{X}^6_v$ 基であり、 R^{52} は u 価の置換されていてもよい不飽和有機基である。)

【0086】

このような炭素-ハロゲン結合を有する化合物の具体例としては、例えば、若林ら著、Bull. Chem. Soc. Japan, 42、2924 (1969) 記載の化合物、例えば、2-フェニル4,6-ビス(トリクロルメチル)-S-トリアジン、2-(p-クロルフェニル)-4,6-ビス(トリクロルメチル)-S-トリアジン、2-(p-トリル)-4,6-ビス(トリクロルメチル)-S-トリアジン、2-(p-メトキシフェニル)-4,6-ビス(トリクロルメチル)-S-トリアジン、2-(2',4'-ジクロルフェニル)-4,6-ビス(トリクロルメチル)-S-トリアジン、2,4,6-トリス(トリクロルメチル)-S-トリアジン、2-メチル-4,6-ビス(トリクロルメチル)-S-トリアジン、2-n-ノニル-4,6-ビス(トリクロルメチル)-S-トリアジン、2-(α , α , β -トリクロルエチル)-4,6-ビス(トリクロルメチル)-S-トリアジン等が挙げられる。その他、英国特許1388492号明細書記載の化合物、例えば、2-スチリル-4,6-ビス(トリクロルメチル)-S-トリアジン、2-(p-メチルスチリル)-4,6-ビス(トリクロルメチル)-S-トリアジン、2-(p-メトキシスチリル)-4,6-ビス(トリクロルメチル)-S-トリアジン、2-(p-メトキシスチリル)-4-アミノ-6-トリクロルメチル-S-トリアジン等、特開昭53-133428号記載の化合物、例えば、2-(4-メトキシ-ナフト-1-イル)-4,6-ビス-トリクロルメチル-S-トリアジン、2-(4-エトキシ-ナフト-1-イル)-4,6-ビス-トリクロルメチル-S-トリアジン、2-[4-(2-エトキシエチル)-ナフト-1-イル]-4,6-ビス-トリクロルメチル-S-トリアジン、2-(4,7-ジメトキシ-ナフト-1-イル)-4,6-ビス-トリクロルメチル-S-トリアジン、2-(アセナフト-5-イル)-4,6-ビス-トリクロルメチル-S-トリアジン等、独国特許3337024号明細書記載の化合物、例えば、下記化合物等を挙げることができる。

【0087】

【化 24】

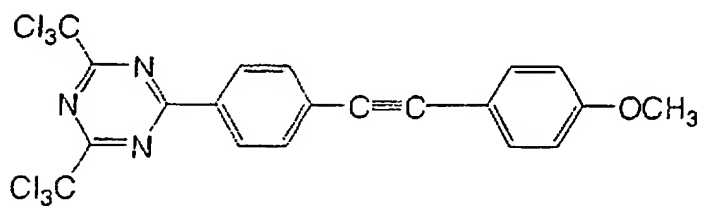
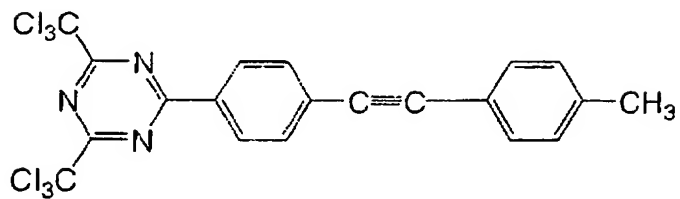
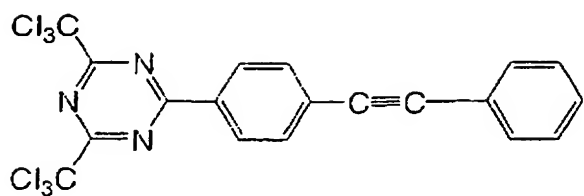


【0088】

また、F. C. Schaefer等によるJ. Org. Chem. 29、1527 (1964) 記載の化合物、例えば、2-メチル-4,6-ビス(トリブロムメチル)-S-トリアジン、2,4,6-トリス(トリブロムメチル)-S-トリアジン、2,4,6-トリス(ジブロムメチル)-S-トリアジン、2-アミノ-4-メチル-6-トリブロムメチル-S-トリアジン、2-メトキシ-4-メチル-6-トリクロルメチル-S-トリアジン等を挙げることができる。更に特開昭62-58241号記載の、例えば、下記化合物等を挙げることができる。

【0089】

【化 2 5】

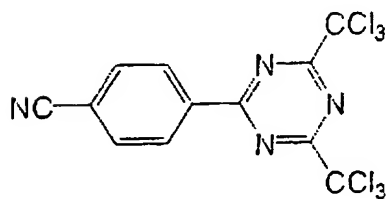
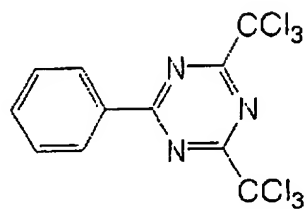
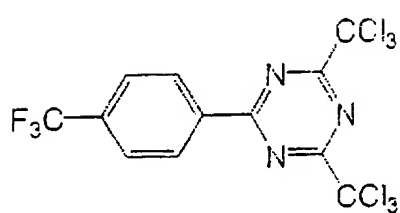


【0090】

更に、特開平5-281728号記載の、例えば、下記化合物等を挙げることができる。

【0091】

【化 2 6】

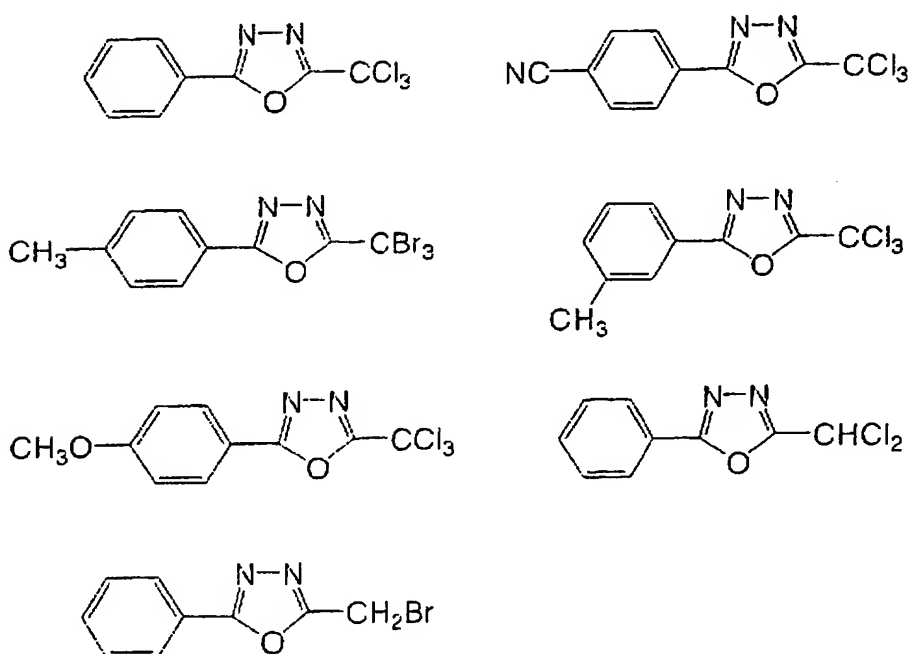


【0092】

或いは更に、M. P. H u t t、E. F. E l s l a g e r 及び L. M. H e r b e l 著「J o u r n a l o f H e t e r o c y c l i c c h e m i s t r y」第7巻（No. 3）、第511頁以降（1970年）に記載されている合成方法に準じて、当業者が容易に合成することができる次のような化合物群、例えば、下記化合物等を挙げることができる。

【0093】

【化27】



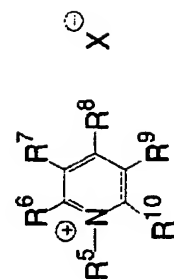
【0094】

(k) ピリジウム類化合物

本発明において、重合開始能を有する構造として好ましい(k)ピリジウム類化合物の例としては、例えば、特開2001-305734号公報に記載のピリジウム類化合物を挙げることができ、中でも、下記に示す構造であることがより好ましい。

【0095】

【表 2】

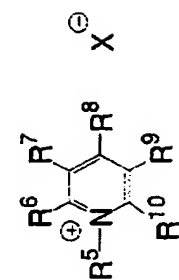


	R ⁵	R ⁶	R ⁷	R ⁸	R ⁹	R ¹⁰	X
II-45		H	H	$\text{---CH}_2\text{---O---C(=O)---C(=O)---Ph}$	H	H	PF ₆
II-46		Cl	H	$\text{---CH}_2\text{---O---C(=O)---C(=O)---Ph}$	H	H	TsO*
II-47		H	CH ₃	$\text{---CH}_2\text{---O---C(=O)---C(=O)---Ph}$	H	H	BF ₄
II-48	C ₇ H ₁₅ ---	H	H	$\text{---CH}_2\text{---O---C(=O)---C(=O)---CH}_3$	H	H	PF ₆
II-49	C ₇ H ₁₅ ---	H	H	$\text{---CH}_2\text{---O---C(=O)---C(=O)---Ph}$	H	H	PF ₆
II-50	CH ₃	H	H	$\text{---CH}_2\text{---O---C(=O)---C(=O)---C}_7\text{H}_{15}$	H	H	TsO*
II-51	C ₇ H ₁₅ ---	H	H	H	$\text{---CH}_2\text{---O---C(=O)---C(=O)---Ph}$	H	PF ₆



【0096】

【表 3】



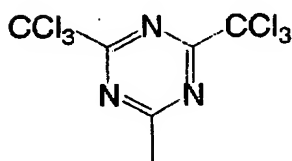
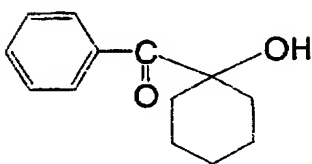
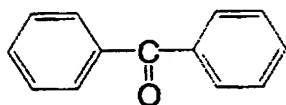
	R ⁵	R ⁶	R ⁷	R ⁸	R ⁹	R ¹⁰	X
II-52		CH ₃	H	H		H	PF ₆
II-53		H	H	H	H		PF ₆
II-54		H	H		H	H	BF ₄
II-55		H	H	H	H		PF ₆
II-56		H	H		H	H	PF ₆
II-57		H	H		H	H	BF ₄

【0097】

これらの重合開始能を有する構造の中でも、下記に示す構造を有する芳香族ケトン類やトリアジン類が重合性基にペンダントされていることが好ましい。

【0098】

【化28】



【0099】

また、このような重合開始能を有する構造は、1種のみが重合性基にペンダントされていてもよいし、2種以上がペンダントされていてもよい。

【0100】

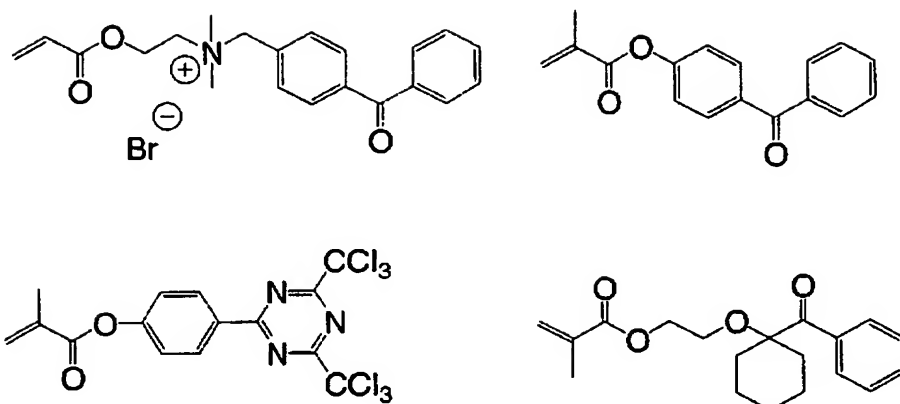
これらの重合開始能を有する構造がペンダントする重合性基としては、アクリル基、メタクリル基、アクリルアミド基、メタクリルアミド基、ビニル基などラジカル、アニオン、カチオン重合できる重合性基が挙げられる。中でも、合成適性の観点からは、アクリル基、メタクリル基が特に好ましい。

【0101】

本発明における重合開始能を有する官能基を有する共重合成分の具体例としては、以下に示す構造のモノマーが挙げられる。

【0102】

【化 29】



【0103】

〔架橋性基を有する共重合成分〕

本発明における特定重合開始ポリマーを構成する架橋性基を有する共重合成分としては、例えば、山下信二編「架橋剤ハンドブック」に掲載されているような従来公知の架橋性基（架橋反応に用いられる構造を有する官能基）が側鎖にペンダントされた、ラジカル、アニオン、又はカチオン重合可能な重合性基を有するモノマーであることが好ましい。即ち、この共重合成分は、分子内に、重合可能な重合性基と、架橋性基と、が共に存在する構造を有する。

【0104】

これらの従来公知の架橋性基の中でも、カルボン酸基（ $-\text{COOH}$ ）、水酸基（ $-\text{OH}$ ）、アミノ基（ $-\text{NH}_2$ ）、イソシアネート基（ $-\text{NCO}$ ）が重合性基にペンダントされていることが好ましい。

また、このような架橋性基は、1種のみが重合性基にペンダントされていてもよいし、2種以上がペンダントされていてもよい。

【0105】

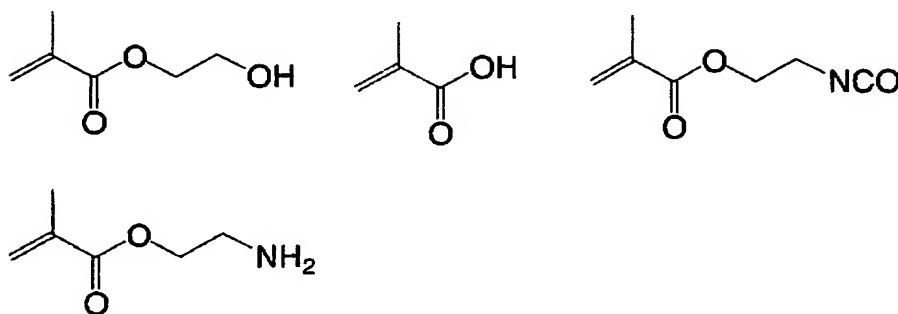
これらの架橋性基をペンダントする重合性基としては、アクリル基、メタクリル基、アクリルアミド基、メタクリルアミド基、ビニル基などラジカル、アニオン、カチオン重合できる重合性基が挙げられる。中でも、特に好ましいのは合成のしやすさよりアクリル基、メタクリル基が好ましい。

【0106】

本発明における架橋性基を有する共重合成分の具体例としては、以下に示す構造のモノマーが挙げられる。

【0107】

【化30】



【0108】

〔その他の共重合成分〕

本発明における特定重合開始ポリマーには、皮膜形成性、親／疎水性、溶媒溶解性、重合開始性などを調整するために、以下に示すような第3の共重合成分を用いてもよい。

この第3の共重合成分としては、ラジカル、アニオン、又はカチオン重合可能な化合物ならいかなる化合物も用いることができる。重合性などを考慮すれば、好ましいのは、炭素数が1～20までのアルキル基がペンダントされた、アクリル、メタクリルモノマーが好ましい。またこの際、アルキル基はいかなる置換基で置換されていてもよい。

また、重合開始能を有する構造がベンゾフェノン類などの水素引き抜きにより重合が開始する系である場合には、その他の共重合成分として、イソプロピルメタクリレートを用いると、開始効率が上昇するため好ましい。

これらのその他の共重合成分としては、単独で使用してもよいし、2種以上を用いてもよい。

【0109】

本発明における特定重合開始ポリマーにおいて、重合開始基を有する共重合成

分 (A) と、架橋性基を有する共重合成分 (B) と、の共重合モル比としては、(A) が 1 モル%以上、かつ、(B) が 10 モル%以上であることが好ましく、(A) が 1～50 モル%、かつ、(B) が 10～70 モル%であることが好ましく、グラフト重合反応や架橋反応後の重合開始層の膜性の観点からは、(A) が 5～30 モル%、かつ、(B) 20～70 モル%であることがより好ましい。

【0110】

また、本発明における特定重合開始ポリマーの重量平均分子量は、重合開始層のモノマー溶液への溶解性などの観点から、1万～1000万であることが好ましく、1万～500万であることがより好ましく、10万～100万であることが更に好ましい。

【0111】

これら上述の共重合成分を、共重合させることで本発明における特定重合開始ポリマーを合成することができる。また、共重合体を合成するには、いかなる重合方法をも用いることができるが、重合反応の簡便さの観点から、ラジカル重合反応を利用することが好ましい。

以上、本発明における特定重合開始ポリマーについて説明したが、特定重合開始ポリマーが共重合により合成されることに限定されるわけではなく、例えば、側鎖に重合開始基を有するポリマーを合成し、その後、そのポリマー内に、適量の架橋性基を導入することで、本発明における特定重合開始ポリマーを合成してもよい。また、重合開始基と架橋性基とを共に有する 1 つのモノマーユニットを重合して、本発明における特定重合開始ポリマーを合成してもよい。

【0112】

〔特定重合開始ポリマーを架橋反応により固定化してなる重合開始層〕

上記の特定重合開始ポリマーを架橋反応により固定化する方法としては、特定重合開始ポリマーの自己縮合反応を使用する方法、及び架橋剤を併用する方法があり、中でも、架橋剤を用いる方法が好ましい。なお、架橋剤を用いる方法と特定重合開始ポリマーの自己縮合反応を併用してもかまわない

特定重合開始ポリマーの自己縮合反応を使用する方法としては、例えば、架橋性基が $-NCO$ である場合、加熱により自己縮合反応が進行する性質を利用した

ものである。この自己縮合反応が進行することにより、架橋構造を形成することができる。

【0113】

また、架橋剤を用いる方法に用いられる架橋剤としては、山下信二編「架橋剤ハンドブック」に掲載されているような従来公知のものをを用いることができる。

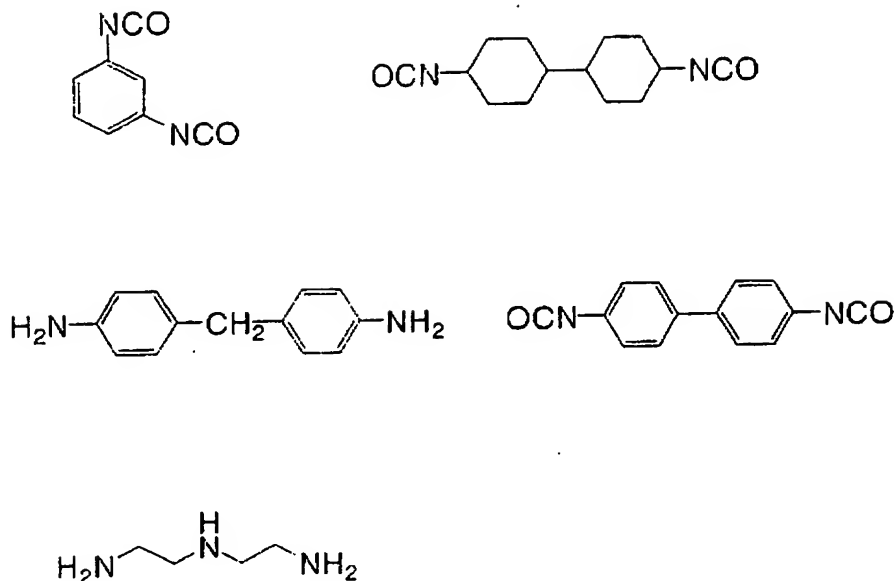
特定重合開始ポリマー中の架橋性基と架橋剤との好ましい組み合わせとしては、(架橋性基, 架橋剤) = ($-COOH$, 多価アミン)、($-COOH$, 多価アジリジン)、($-COOH$, 多価イソシアネート)、($-COOH$, 多価エポキシ)、($-NH_2$, 多価シソシアネート)、($-NH_2$, アルデヒド類)、($-NCO$, 多価アミン)、($-NCO$, 多価イソシアネート)、($-NCO$, 多価アルコール)、($-NCO$, 多価エポキシ)、($-OH$, 多価アルコール)、($-OH$, 多価ハロゲン化合物)、($-OH$, 多価アミン)、($-OH$, 酸無水物) が挙げられる。中でも、架橋の後にウレタン結合が生成し、高い強度の架橋が形成可能であるという点で、(官能基, 架橋剤) = ($-OH$, 多価イソシアネート) が、更に好ましい組み合わせである。

【0114】

本発明における架橋剤の具体例としては、以下に示す構造のものが挙げられる。

【0115】

【化 3 1】

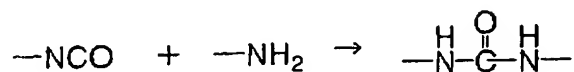
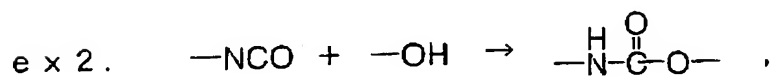
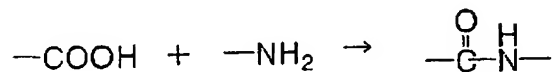
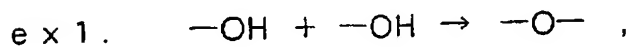


【0116】

このような架橋剤は、重合開始層の成膜の際、上述の特定重合開始ポリマーを含有する塗布液に添加される。その後、塗膜の加熱乾燥時の熱により、架橋反応が進行し、強固な架橋構造を形成することができる。より詳細には、下記の ex 1. で示される脱水反応や ex 2. で示される付加反応により架橋反応が進行し、架橋構造が形成される。

【0117】

【化 3 2】



【0118】

また、塗布液中の架橋剤の添加量としては、特定重合開始ポリマー中に導入されている架橋性基の量により変化するが、通常、架橋性基のモル数に対して 0.01～50 当量であることが好ましく、0.01～10 当量であることがより好ましく、0.5～3 当量であることが更に好ましい。

【0119】

本発明においては、重合開始層の架橋反応として、上述した自己縮合反応、脱水反応、付加反応などをはじめとする公知の架橋反応を 1 つ用いてもよいし、2 種以上の架橋反応を併用してもよい。例えば、自己縮合反応と、架橋剤を用いる架橋反応とを併用することで、より強固な架橋構造を有する重合開始層を形成することができる。

【0120】

〔支持体〕

本発明において、上記重合開始層が設けられる支持体には、特に制限はなく、寸度的に安定な板状物であり、必要な可撓性、強度、耐久性等を満たせばいずれのものも使用できるが、例えば、紙、プラスチック（例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン等）がラミネートされた紙、金属板（例えば、アルミニウム、亜鉛、銅等）、プラスチックフィルム（例えば、二酢酸セルロース、三酢酸セルロース、プロピオン酸セルロース、酪酸セルロース、酢酸酪酸セルロース、硝酸セルロース、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート、ポリビニルアセタール等）、上記のごとき金属がラミネート若しくは蒸着された、紙若しくはプラスチックフィルム等が挙げられる。

中でも、本発明に用いられる支持体としては、ポリエステルフィルム又はアルミニウム板が好ましく、ポリエステルフィルムがより好ましい。更に、アルミニウムがラミネート若しくは蒸着されたプラスチックフィルムも好ましい。

【0121】

〔重合開始層の成膜〕

本発明における重合開始層は、上述の特定重合開始ポリマーを適当な溶剤に溶

解し、塗布液を調製し、その塗布液を基材上に塗布などにより配置し、溶剤を除去し、架橋反応が進行することにより成膜する。かかる架橋剤を用いた架橋反応の温度条件としては、好ましくは50～300℃の範囲、より好ましくは50～150℃の範囲であり、更に好ましくは80～150℃の範囲である。

【0122】

(溶媒)

重合開始層を塗布する際に用いる溶媒は、上述の特定重合開始ポリマーが溶解するものであれば特に制限されない。乾燥の容易性、作業性の観点からは、沸点が高すぎない溶媒が好ましく、具体的には、沸点40℃～150℃程度のものを選択すればよい。

具体的には、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサン、酢酸エチル、テトラヒドロフラン、トルエン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、アセチルアセトン、シクロヘキサノン、メタノール、エタノール、1-メトキシ-2-プロパノール、3-メトキシプロパノール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、3-メトキシプロピルアセテートなどが挙げられる。

これらの溶媒は、単独或いは混合して使用することができる。そして塗布溶液中の固形分の濃度は、2～50質量%が適当である。

【0123】

重合開始層の塗布量は、十分な重合開始能を発現させる観点から、乾燥後の質量で、0.1～10 g/m²が好ましく、更に、2～8 g/m²が好ましい。

【0124】

本発明における重合開始層は、側鎖に重合開始能を有する官能基及び架橋性基を有するポリマーを架橋反応により固定化してなる。本発明においては、かかる重合開始層の表面にグラフトポリマーを生成させることから、後述するパターン

形成工程において、重合性基を有する化合物を含有する溶液を接触させた場合に、その溶液中に重合開始層中の開始剤成分（重合開始能を有する成分）が溶出することを防止することができる。また、かかる重合開始層は、通常のラジカルによる架橋反応のみならず、縮合反応や付加反応を使用することも可能であるため、より強固な架橋構造を得ることができる。その結果、重合開始層中の開始剤成分が溶出することをより効率良く防止することができ、重合開始層表面と直接結合をしていないホモポリマーの副生が抑えられ、重合開始層表面には直接結合したグラフトポリマーのみが画像様に生成されることになる。

【0125】

< (b) パターン形成工程 >

本工程においては、重合開始層に、重合可能な官能基と極性基とを有する化合物を接触させ、放射線を画像様に照射することにより、グラフト重合を用いて当該重合開始層表面にグラフトポリマーを生成させて、該グラフトポリマー生成領域と非生成領域とからなるパターンを形成する。

上記重合可能な官能基と極性基とを有する化合物としては、特に、側鎖に重合可能な官能基と親水性基を有する化合物であることが好ましい。

【0126】

〔グラフト重合〕

本発明において、重合開始層表面にグラフトポリマーを生成させる方法としては、一般的に表面グラフト重合と呼ばれる手段を用いる。グラフト重合とは高分子化合物鎖上に活性種を与え、これによって重合を開始する別の単量体を更に結合及び重合させ、グラフト（接ぎ木）重合体を合成する方法で、特に活性種を与える高分子化合物が固体表面を形成する時には表面グラフト重合と呼ばれる。本発明においては、活性種が与えられる高分子化合物が、上述の特定重合開始ポリマーとなる。

なお、本発明におけるグラフトポリマーは、重合開始層中の高分子化合物鎖上に存在する活性種に、所望のポリマーを結合させてなるポリマーをも含むものである。

【0127】

本発明において、グラフト重合は、支持体上に設けられた重合開始層を、プラズマ、若しくは電子線にて処理し、表面にラジカルを発生させて重合開始能を発現させ、その後、その活性表面と重合性基を有する化合物（例えば、親水性モノマー）とを反応させることによりグラフトポリマーを生成させるものである。

【0128】

〔重合開始層に活性種を与えるためのエネルギー付与〕

重合開始層、すなわち、該重合開始層を構成する特定重合開始ポリマーに、活性種を与えるためのエネルギー付与方法には特に制限はなく、重合開始層中の重合開始基を活性化させ、その活性種に重合性基を有する親水性化合物を結合（及び重合）させ得るエネルギーを付与できる方法であれば、例えば、サーマルヘッドによる加熱、露光等の活性光線照射により書き込みなど、いずれも使用できるが、コスト、装置の簡易性の観点からは活性光線を照射する手段を用いることが好ましい。また、画像様の露光に活性光線の照射を適用する場合、デジタルデータに基づく走査露光、フォトマスクを用いたパターン露光のいずれも使用することができる。

エネルギー付与に使用し得る活性光線としては、紫外線、可視光、赤外光が挙げられるが、これらの活性光線の中でも、紫外線、可視光が好ましく、重合速度に優れるという点から紫外線が特に好ましい。活性光線の主たる波長が250 nm以上800 nm以下であることが好ましい。

光源としては、例えば、水銀灯、メタルハライドランプ、キセノンランプ、ケミカルランプ、カーボンアーク灯等がある。放射線としては、電子線、X線、イオンビーム、遠赤外線などがある。また、g線、i線、Deep-UV光、高密度エネルギービーム（レーザービーム）も使用される。

活性光線の照射の所要時間は目的とする親水化度及び使用する光源により異なるが、通常数秒～24時間である。

【0129】

ここで、本発明におけるグラフト重合を用いたグラフトポリマーの生成方法について説明する。以下では、本発明の好適な態様である、側鎖に重合可能な官能基と親水性基を有する化合物を用いる場合を例に説明をする。

【0130】

グラフトポリマーの生成方法としては、具体的には、以下の1. 及び2. の方法に大別される。

1. 上述の重合開始層上に、重合性基を有する親水性化合物を含有する上層を設け、その後、光照射を行い重合開始層に該親水性化合物を結合及び重合させる方法。

2. 上述の重合開始層を備える支持体を、重合性基を有する親水性化合物溶液に浸漬し、光照射を行い重合開始層に該親水性化合物を結合及び重合させる方法。

【0131】

「1. 重合開始層上に、重合性基を有する親水性化合物を含有する上層を設け、その後、光照射を行い重合開始層に該親水性化合物を結合させる方法」

この方法では、基材上に形成された前記重合開始層（以下、下層を称する場合がある。）上に、重合性基を有する親水性化合物を含有する上層（以下、適宜、単に上層と称する。）を配置し、その後、光照射を行い、重合開始層に活性種を生成させ、その活性種に対し該親水性化合物を直接結合及び重合させて、親水性層を形成するものである。

この方法で用いられる重合性基を有する親水性化合物としては、以下に示す、重合性基を有する親水性ポリマー、親水性マクロモノマー、親水性モノマー等を用いることができ、また、これらを併用してもよい。なお、重合性基を有する親水性ポリマーを用いる場合、重合開始層に結合する際に、必ずしも連鎖重合反応を必要とするものではなく、少量の重合性基が反応するだけでもよい。

【0132】

（重合性基を有する親水性ポリマー）

上層に含まれる重合性基を有する親水性ポリマーとは、分子内に、ビニル基、アリル基、（メタ）アクリル基などのエチレン付加重合性不飽和基が導入されたラジカル重合性基含有親水性ポリマーを指し、このラジカル重合性基含有親水性ポリマーは、重合性基を主鎖末端及び／又は側鎖に有することを要し、その双方に重合性基を有することが好ましい。以下、重合性基を（主鎖末端及び／又は側鎖に）有する親水性ポリマーを、ラジカル重合性基含有親水性ポリマーと称する

。

【0133】

このようなラジカル重合性基含有親水性ポリマーは以下のようにして合成することができる。

合成方法としては、(a) 親水性モノマーとエチレン付加重合性不飽和基を有するモノマーを共重合する方法、(b) 親水性モノマーと二重結合前駆体を有するモノマーを共重合させ、次に塩基などの処理により二重結合を導入する方法、(c) 親水性ポリマーの官能基とエチレン付加重合性不飽和基を有するモノマーとを反応させる方法、が挙げられる。

これらの中でも、特に好ましいのは、合成適性の観点から、親水性ポリマーの官能基とエチレン付加重合性不飽和基を有するモノマーとを反応させる方法である。

【0134】

また、ラジカル重合性基含有親水性ポリマーの合成に用いられる親水性モノマーとしては、(メタ) アクリル酸若しくはそのアルカリ金属塩及びアミン塩、イタコン酸若しくはそのアルカリ金属塩及びアミン塩、2-ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート、(メタ) アクリルアミド、N-モノメチロール (メタ) アクリルアミド、N-ジメチロール (メタ) アクリルアミド、アリルアミン若しくはそのハロゲン化水素酸塩、3-ビニルプロピオン酸若しくはそのアルカリ金属塩及びアミン塩、ビニルスルホン酸若しくはそのアルカリ金属塩及びアミン塩、2-スルホエチル (メタ) アクリレート、ポリオキシエチレングリコールモノ (メタ) アクリレート、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、アシッドホスホオキシポリオキシエチレングリコールモノ (メタ) アクリレートなどの、カルボキシル基、スルホン酸基、リン酸基、アミノ基若しくはそれらの塩、水酸基、アミド基及びエーテル基などの親水性基を有するモノマーが挙げられる。

上層を構成するラジカル重合性基含有親水性ポリマーとしては、これらの親水性モノマーから選ばれる少なくとも一種を用いて得られる親水性ホモポリマー若しくはコポリマーが挙げられる。

【0135】

(a)の方法でラジカル重合性基含有親水性ポリマーを合成する際、親水性モノマーと共重合するエチレン付加重合性不飽和基を有するモノマーとしては、例えば、アリル基含有モノマーがあり、具体的には、アリル(メタ)アクリレート、2-アリルオキシエチルメタクリレートが挙げられる。

【0136】

また、(b)の方法でラジカル重合性基含有親水性ポリマーを合成する際、親水性モノマーと共重合する二重結合前駆体を有するモノマーとしては、2-(3-クロロ-1-オキソプロポキシ)エチルメタクリレートが挙げられる。

【0137】

更に、(c)の方法でラジカル重合性基含有親水性ポリマーを合成する際、親水性ポリマー中のカルボキシル基、アミノ基若しくはそれらの塩と、水酸基及びエポキシ基などの官能基と、の反応を利用して不飽和基を導入するために用いられる付加重合性不飽和基を有するモノマーとしては、(メタ)アクリル酸、グリシジル(メタ)アクリレート、アリルグリシジルエーテル、2-イソシアナトエチル(メタ)アクリレートなど挙げられる。

【0138】

(親水性マクロモノマー)

また、上層に含まれるラジカル重合性基含有親水性ポリマーは、親水性マクロモノマーであってもよい。本発明において用いられるマクロモノマーの製造方法は、例えば、平成1年9月20日にアイピーシー出版局発行の「マクロモノマーの化学と工業」(編集者 山下雄也)の第2章「マクロモノマーの合成」に各種の製法が提案されている。

【0139】

本発明で用いられる親水性マクロモノマーで特に有用なものとしては、アクリル酸、メタクリル酸などのカルボキシル基含有のモノマーから誘導されるマクロモノマー、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、ビニルスチレンスルホン酸、及びその塩のモノマーから誘導されるスルホン酸系マクロモノマー、(メタ)アクリルアミド、N-ビニルアセトアミド、N-ビニルホルムアミ

ド、N-ビニルカルボン酸アミドモノマーから誘導されるアミド系マクロモノマー、ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシエチルアクリレート、グリセロールモノメタクリレートなどの水酸基含有モノマーから誘導されるマクロモノマー、メトキシエチルアクリレート、メトキシポリエチレングリコールアクリレート、ポリエチレングリコールアクリレートなどのアルコキシ基若しくはエチレンオキシド基含有モノマーから誘導されるマクロモノマーである。またポリエチレングリコール鎖若しくはポリプロピレングリコール鎖を有するモノマーも本発明のマクロモノマーとして有用に使用することができる。

これらの親水性マクロモノマーのうち有用なものの分子量は、250～10万の範囲で、特に好ましい範囲は400～3万である。

【0140】

また、上層の形成にあたって、上記ラジカル重合性基含有親水性ポリマーの他に、更に、親水性モノマーを添加してもよい。

親水性モノマーを添加することにより、重合開始層と結合したラジカル重合性基含有親水性ポリマー（グラフト鎖）の側鎖の重合性基に、更に、親水性モノマーがグラフト重合し、枝分かれ構造を有するグラフト鎖を形成することができる。ここで、枝分かれ構造を有するグラフト鎖とは、重合開始層表面に生成したグラフトポリマーの側鎖に重合性基がある場合に、そこから、更に、重合性基を有する化合物（モノマー、マクロマー、ポリマーをも含む）がグラフト重合してグラフト鎖が生成し、グラフト鎖が枝分かれ構造を形成したものを指す。このような枝分かれ構造を有することにより、運動性が高い親水性グラフト鎖の形成密度、及び運動性がともに飛躍的に向上するため、更なる高い親水性が発現するものである。

親水性モノマーの添加量は、塗布性の観点から、上層の全固形分に対し、0～60質量%であることが好ましい。

【0141】

（親水性モノマー）

上層を形成する際、ラジカル重合性基含有親水性ポリマーと併用するのに有用な、親水性モノマーとしては、アンモニウム、ホスホニウムなどの正の荷電を有

するモノマー、若しくは、スルホン酸基、カルボキシル基、リン酸基、ホスホン酸基などの負の荷電を有するか負の荷電に解離しうる酸性基を有するモノマーが挙げられるが、その他にも、例えば、水酸基、アミド基、スルホンアミド基、アルコキシ基、シアノ基などの非イオン性の基を有する親水性モノマーを用いることもできる。

本発明において、ラジカル重合性基含有親水性ポリマーとの併用に、特に有用な親水性モノマーの具体例としては、次のモノマーを挙げることができる。

【0142】

例えば、(メタ) アクリル酸若しくはそのアルカリ金属塩及びアミン塩、イタコン酸若しくはそのアルカリ金属塩及びアミン塩、アリルアミン若しくはそのハロゲン化水素酸塩、3-ビニルプロピオン酸若しくはそのアルカリ金属塩及びアミン塩、ビニルスルホン酸若しくはそのアルカリ金属塩及びアミン塩、スチレンスルホン酸若しくはそのアルカリ金属塩及びアミン塩、2-スルホエチレン (メタ) アクリレート、3-スルホプロピレン (メタ) アクリレート若しくはそのアルカリ金属塩及びアミン塩、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸若しくはそのアルカリ金属塩及びアミン塩、アシッドホスホオキシポリオキシエチレングリコールモノ (メタ) アクリレート若しくはそれらの塩、2-ジメチルアミノエチル (メタ) アクリレート若しくはそのハロゲン化水素酸塩、3-トリメチルアンモニウムプロピル (メタ) アクリレート、3-トリメチルアンモニウムプロピル (メタ) アクリルアミド、N, N, N-トリメチル-N-(2-ヒドロキシ-3-メタクリロイルオキシプロピル) アンモニウムクロライド、などを使用することができる。また、2-ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート、(メタ) アクリルアミド、N-モノメチロール (メタ) アクリルアミド、N-ジメチロール (メタ) アクリルアミド、N-ビニルピロリドン、N-ビニルアセトアミド、ポリオキシエチレングリコールモノ (メタ) アクリレートなども有用である。

なお、これらの親水性モノマーは、上述のラジカル重合性基含有親水性ポリマーと併用するのに有用であるものとして説明したが、この親水性モノマーを上層中に単独で用い、グラフト重合により重合開始層に直接結合及び重合させて、親

水性層を形成してもよい。

【0143】

(上層組成物用溶媒)

本発明において上層形成用の組成物に使用する塗布溶剤は、上層の主成分である前記ラジカル重合性基含有親水性ポリマーや親水性モノマーなどが溶解可能ならば特に制限はないが、水、水溶性溶剤などの水性溶剤が好ましく、これらの混合物や、溶剤に更に界面活性剤を添加したものなどが好ましい。

水溶性溶剤は、水と任意の割合で混和しうる溶剤を言い、そのような水溶性溶剤としては、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、エチレングリコール、グリセリンの如きアルコール系溶剤、酢酸の如き酸、アセトンの如きケトン系溶剤、ホルムアミドの如きアミド系溶剤、などが挙げられる。

【0144】

必要に応じて溶剤に添加することのできる界面活性剤は、溶剤に溶解するものであればよく、そのような界面活性剤としては、例えば、*n*-ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムの如きアニオン性界面活性剤や、*n*-ドデシルトリメチルアンモニウムクロライドの如きカチオン性界面活性剤、ポリオキシエチレンノニルフェノールエーテル（市販品としては、例えば、エマルゲン910、花王（株）製など）、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート（市販品としては、例えば、商品名「ツイーン20」など）、ポリオキシエチレンラウリルエーテルの如き非イオン性界面活性剤等が挙げられる。

【0145】

上層の塗布量は、表面親水性及び塗布膜の均一性の観点から、固形分換算で0.1～10 g/m²であることが好ましく、特に1～5 g/m²であることが好ましい。

【0146】

「2. 上述の重合開始層を備える基材を、重合性基を有する親水性化合物溶液に浸漬し、光照射を行い重合開始層に該親水性化合物を結合及び重合する方法」

この方法では、基材上に形成された前記重合開始層を、重合性基を有する親水性化合物溶液に浸漬し、その後、光照射を行い、重合開始層に活性種を生成させ

、その活性種に対し該親水性化合物を直接結合及び重合させて、グラフトポリマー生成領域を形成するものである。

なお、この方法で用いられる親水性化合物としては、下記に示す重合性基を有する親水性モノマーに加え、上記 1. の方法にて用いられた、重合性基を有する親水性ポリマー、親水性マクロマー、及び親水性モノマーを用いることができる。また、これらを併用してもよい。なお、親水性化合物として重合性基を有する親水性ポリマーを用いる場合、重合開始層に結合する際に、必ずしも連鎖重合反応を必要とするものではなく、少量の重合性基が反応するだけでもよい。

【0147】

(重合性基を有する親水性化合物溶液用溶媒)

この重合性親水性化合物溶液に用いられる塗布溶剤は、重合性親水性モノマーを含む親水性化合物が溶解可能ならば特に制限はないが、水、水溶性溶剤などの水性溶剤が好ましく、これらの混合物や、溶剤に更に界面活性剤を添加したものなどが好ましい。

水溶性溶剤は、水と任意の割合で混和しうる溶剤を言い、そのような水溶性溶剤としては、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、エチレングリコール、グリセリンの如きアルコール系溶剤、酢酸の如き酸、アセトンの如きケトン系溶剤、ホルムアミドの如きアミド系溶剤、などが挙げられる。

【0148】

上述のようにして生成したグラフトポリマーにより形成されるグラフト層の厚さは、微粒子吸着効果の観点から、 $0.001 \sim 10 \text{ g/m}^2$ の範囲であることが好ましく、 $0.01 \sim 5 \text{ g/m}^2$ の範囲であることがより好ましい。

【0149】

また、上述のようにして生成したグラフトポリマーは、重合開始層と直接結合しているものであるため、耐久性に優れたものであり、擦りなどの機械的な操作によっても、支持体から剥がれることがない。

【0150】

以上のようにして、重合開始層表面にグラフトポリマー生成領域と非生成領域とからなるパターンを形成することができる。

【0151】

< (c) 微粒子吸着工程 >

本工程では、上記 (b) 工程により形成されたグラフトポリマー生成領域に微粒子を吸着させる。

【0152】

1. 微粒子

本工程に適用される微粒子について説明する。

本発明に係る微粒子としては、本発明に係るグラフトポリマーが有する極性基と相互作用を形成し結合しうる物性を有する微粒子であればよいが、表面に電荷を有している微粒子が特に好ましい。また、本発明に係る微粒子としては、形成される機能性表面の目的に応じて適宜選択すればよい。

【0153】

また、微粒子の粒径も目的に応じて選択することができる。

微粒子の粒径は、目的に応じて異なるが、グラフト膜との相互作用を効果的に引き起こすためには、一般的には0.1 nmから1 μ mの範囲であることが好ましく、1 nmから300 nmの範囲であることがさらに好ましく、1 nmから100 nmの範囲であることが特に好ましい。

このように、本発明に使用される微粒子が、粒径が小さくなるほど好ましいのは、粒径が小さくなることで微粒子がグラフト膜中に入り込みやすくなり、グラフト膜とより相互作用できるようになり、微粒子の密着性が向上するためである。

本発明の好ましい態様においては、微粒子はイオンの吸着するため、微粒子の表面電荷、イオン性基の数により、粒径や吸着量が制限されることはない。

【0154】

なお、本発明において、グラフトポリマーに対する微粒子の吸着状態としては、例えば、極性基としてイオン性基を挙げて説明するに、グラフトポリマーが有するイオン性基の存在状態に応じて、規則正しくほぼ単層状態に配置されたり、長いグラフトポリマーの多数のイオン性基にナノスケールの微粒子が複数吸着し

、結果として多層状態に配列されたりしている。

【0155】

次に、本発明に係る微粒子として適用しうる機能性の微粒子について、具体例を挙げて説明する。

【0156】

1-1. 光学材料用微粒子

本発明の微粒子吸着パターン形成方法を光学材料の作製に適用する場合には、機能性微粒子として、樹脂微粒子、及び、金属酸化物微粒子から選択される少なくとも1種の微粒子を用いることが好ましい。

【0157】

1-1-1. 樹脂微粒子

樹脂微粒子としては、コアと呼ばれる微粒子の中心部分が有機ポリマーであり、金属酸化物微粒子としては、シリカ (SiO_2)、酸化チタン (TiO_2)、酸化アルミニウム (Al_2O_3)、酸化亜鉛 (ZnO)、酸化錫 (SnO_2) などが好適なものとして挙げられる。また、炭酸カルシウム、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、クレー、タルク等のいわゆる透明顔料、白色顔料と呼ばれる顔料微粒子なども以下に述べる好ましい形状を有するものであれば使用することができる。

【0158】

また、樹脂微粒子としては、耐久性の観点から硬度の高いものが好ましく、具体的には例えば、アクリル樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリエチレン樹脂、エポキシ樹脂、シリコン樹脂などの樹脂からなる球状微粒子が挙げられ、なかでも、架橋樹脂微粒子が好ましい。この用途においては、微粒子の粒径は、 $10\text{ nm} \sim 900\text{ nm}$ の範囲であることが好ましく、とくに可視光の波長範囲 $100\text{ nm} \sim 700\text{ nm}$ の範囲であることがさらに好ましい。本態様においては、グラフトポリマーとイオンの結合する粒子は規則正しくほぼ単層状態に配置される。

【0159】

1-1-2. 光学特性を有する微粒子

また、本発明の微粒子吸着パターン形成方法を、光学機器に用いられるカラー

フィルター、シャープカットフィルター、非線形光学材料などの作製に適用する場合に用いられる機能性微粒子としては、非線形光学効果を有する微粒子であれば如何なるものも使用できるが、例えば、 CdS 、 CdSe 、 Bi_2O_3 、 Li_2O 、 ZrO_2 、 B_2O_3 、 CeO_2 、 CuCl 等の半導体微粒子が挙げられる。この場合、基材としてシリカガラス又はアルミナガラスを用いることで、カラーフィルターなどに好適に用いられるのみならず、3次の光非線形感受率が高いことが確認されてから、光スイッチ、光メモリ用材料などの非線形光学材料として期待される。

【0160】

これらの超微粒子を用いて、通常の方法、即ち、ゾルーゲル法、含浸法、スパッタ法、イオン注入法、あるいは溶融析出法などにより非線形光学材料を作製する場合、微粒子が非常に凝集しやすいため、複合物中の微粒子濃度を増加させることが困難となったり、生産性が低下する、などの問題が生じていた。特に、微粒子の濃度が低く、物理特性に微粒子の寄与する割合が小さいものは、用途が限定され、3次の非線形光学効果を利用した画像メモリ、光集積回路などには不向きであった。本発明によれば、微粒子は基材表面のイオン性基に直接イオンの結合し、該イオン性基はグラフトにより高密度で存在するため、微粒子濃度を容易に増加させることができる。このことから、本発明は、光学材料中においても、このような非線形光学材料用途に特に好適であるといえる。

【0161】

1-2. 有機発光素子用微粒子

本発明の微粒子吸着パターン材料は、有機発光素子の作製に適用する場合には、機能性微粒子として、ホットキャリアーによる励起によって発光する有機色素分子が凝集した微粒子を用い、電極を有する基材表面に該微粒子を含む層を形成することで、有機発光素子を形成することができる。ここで用いられる有機色素としては、以下の示す有機色素が挙げられるが、もちろんそれらに限定されるものではなく、使用目的等を考慮して適宜選択される。

【0162】

ー有機色素ー

p-ビス[2-(5-フェニルオキサゾール)]ベンゼン(POPPOP)等の青色発光のオキサゾール系色素;クマリン2、クマリン6、クマリン7、クマリン24、クマリン30、クマリン102、クマリン540等の緑色発光のクマリン系色素;ローダミン6G、ローダミンB、ローダミン101、ローダミン110、ローダミン590、ローダミン640等の赤色発光のローダミン系(赤色)色素;及びオキサジン1、オキサジン4、オキサジン9、オキサジン118等の近赤外領域の発光が得られ、特に光通信に適合した光機能素子に好適なオキサジン系色素などが挙げられる。

【0163】

さらに、フタロシアニン、ヨウ化シアニン化合物等のシアニン系色素等をも挙げられる。なお、これらの色素を選択する際に、アクリル樹脂等の高分子に溶解しやすいものを選択することが薄膜形成の目的上好ましい。そのような色素としては、POPPOP、クマリン2、クマリン6、クマリン30、ローダミン6G、ローダミンB、ローダミン101等が挙げられる。

【0164】

また、有機エレクトロ・ルミネッセンス(EL)膜に使われる有機分子、例えば8-ヒドロキシキノリンアルミニウム(A1Q3)、1,4-ビス(2,2ジフェニルビニル)ビフェニル、ポリパラフェニレンビニレン(PPV)誘導体、ジスチリルアリレーン誘導体、スチリルビフェニル誘導体、フェナントロリン誘導体等、あるいは該有機分子に添加物を加えた媒体などにより形成された微粒子であってもよい。

【0165】

1-3. その他の微粒子

上記した微粒子以外に、本発明に係る微粒子として有用なものとしては、下記のものも含まれる。

即ち、酸化鉄、酸化コバルト、酸化クロム、酸化錫、酸化アンチモン等の金属酸化物微粒子、酸化ケイ素、酸化ジルコニウム、アルミナ、酸化マグネシウム、のような無機化合物などが挙げられる。

【0166】

以上、本発明に係る微粒子について、具体例 1-1～1-3 を挙げて説明したが、本発明はこれらに制限されるものではなく、機能性微粒子が有する物性を生かした機能性表面を有する微粒子吸着パターンを、目的に応じて種々構成することができることは言うまでもない。

【0167】

2. 微粒子表面の物性について

上記した各微粒子は、例えば、シリカ微粒子のように、それ自体荷電を有するものであれば、それと反対の電荷を有する極性基を持つグラフトポリマーのパターンを支持体表面に導入すればよい。

また、それ自体荷電を持たない微粒子の場合は、荷電を有する粒子表面修飾剤を用いることで荷電を有する微粒子を作製し、それをグラフトポリマーのパターンに吸着させることもできる。後者によれば微粒子の選択の幅を広げることができる。

【0168】

これらの微粒子は、支持体表面に存在するイオン性基に吸着し得る最大量、結合されることが耐久性の点で好ましい。また、機能性表面における機能性発現の効率からは、微粒子を分散させる分散液における分散濃度は、10～20質量％程度が好ましい。

【0169】

前記微粒子をグラフトポリマーに吸着させ、微粒子吸着パターンを設ける方法としては、①グラフトポリマーが画像様に生成された基材に表面上に荷電を有する微粒子の分散液を塗布する方法、②微粒子の分散液中にグラフトポリマーが画像様に生成された基材を浸漬する方法、及び、③蒸着させる方法、などが挙げられる。これらの中でも、①及び②の方法が好ましい。塗布、浸漬のいずれの場合にも、過剰量の荷電微粒子を供給し、イオン性基との間に十分なイオン結合による導入がなされるために、分散液と表面にイオン性基を有する基材との接触時間は、10秒から180分程度であることが好ましく、1分から100分程度であることがさらに好ましい。この際、使用される分散液としては、均一に分散している水分散液を使用することが好ましい。

【0170】

水分散液が好ましい理由は、極性基を有するグラフトポリマーは水に親和性があるため、水分散液を使用することにより、グラフトポリマーと微粒子とがより相互作用し易くなるからである。よって、本発明に使用される微粒子としては、水分散性を良好にする観点から、微粒子表面に分散剤として、アルキルベンゼンスルホン酸ソーダ、アルキル硫酸ナトリウム塩、スルホコハク酸ジオクチルナトリウム塩、ポリアルキレングリコール（例えば、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル）、シリコーン系分散剤等が吸着していることが好ましい。このような分散剤は、グラフトポリマーが有する極性基や吸着させる微粒子の種類に応じて適宜選択することができる。

【0171】

3. グラフトポリマーへの微粒子の吸着

微粒子が吸着する具体的な態様を挙げれば、例えば、極性基として、正の電荷を有するアンモニウムの如きイオン性モノマーを用いて、基材表面にアンモニウム基を有するグラフトポリマーを画像様に生成させ、その後、シリカ微粒子分散液にこの基材を所定時間浸漬しパターン状に吸着させた後、余分な分散液を水により洗浄、さらに、綿などで軽く擦り、所望の以外の部分に付着している粒子を完全に除去することで、シリカ微粒子がパターン状に吸着してなる微粒子吸着パターン層が形成される。

【0172】

[微粒子吸着パターン形成方法(2)]

次に、前記微粒子吸着パターン形成方法(2)について説明する。

<(a) 重合開始層形成工程>

本態様における、(a) 重合開始層形成工程は、前記微粒子吸着パターン形成方法(1)における(a)工程と同様の内容が適用できる。

【0173】

<(b) パターン形成工程>

本工程においては、(a)工程において形成された重合開始層に直接化学的に結合し、かつ、熱、酸又は輻射線により親疎水性が変化する官能基を有する高分

子化合物からなる高分子化合物層を設け、該高分子化合物層に画像様に熱、酸又は幅射線を与えることにより、当該重合開始層表面に親水性領域及び疎水性領域とからなるパターンを形成する。

【0174】

〔熱、酸又は幅射線により親疎水性が変化する官能基を有する高分子化合物からなる高分子化合物層の具体的作成方法〕

本工程における高分子化合物層の具体的作成方法としては、支持体上に設けられた重合開始層を、極性変換基を有し、かつ、重合性基を有するモノマー溶液に浸漬し、その後、光照射を行い、重合開始層に活性種を生成させ、その活性種に対し該モノマーを直接結合及び重合させる方法が用いられる。更に、本発明における高分子化合物層は、予め、極性変換基を有する高分子化合物を重合又は共重合させたものを、重合開始層に形成された活性種に結合させることにより形成されてもよい

【0175】

以下、本発明における高分子化合物層を構成する熱、酸又は幅射線により親疎水性が変化する官能基（以下、適宜、極性変換基と称する。）を有する高分子化合物について説明する。

極性変換基としては、疎水性から親水性に変化する官能基と、親水性から疎水性に変化する官能基の2種類がある。

【0176】

〔親疎水性が変化する官能基の説明〕

次に、熱、酸または幅射線により親疎水性が変化する官能基（極性変換基）について説明する。極性変換基としては、疎水性から親水性に変化する官能基と、親水性から疎水性に変化する官能基の2種類がある。

【0177】

（疎水性から親水性に変化する官能基）

疎水性から親水性に変化する官能基としては、文献記載の公知の官能基を挙げることができる。

これらの官能基の有用な例は、特開平10-282672号公報記載のアルキ

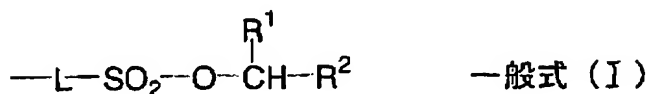
ルスルホン酸エステル、ジスルホン、スルホンイミド、EP0652483、WO92/9934記載のアルコキシアルキルエステル、H. Itoら著、Macromolecules, vol. 21, pp. 1477記載のt-ブチルエステル、その他、シリルエステル、ビニルエステルなどの文献記載の酸分解性基で保護されたカルボン酸エステルなどを挙げることができる。ただし、これらの官能基に限定される訳ではない。これらの内、特に優れているのは下記に示される2級のアシルスルホン酸エステル基、3級のアシルエステル基、及び下記に示されるアルコキシアルキルエステル基である。

【0178】

本発明において、疎水性から親水性に変化する官能基として特に優れている2級のアシルスルホン酸エステル基としては、下記一般式(I)で表されるものである。

【0179】

【化33】



【0180】

一般式(I)式中、Lはポリマー骨格に連結するのに必要な多価の非金属原子から成る有機基を表し、R¹、R²は置換若しくは非置換アルキル基を表す。また、R¹、R²はそれが結合している2級炭素原子(CH)と共に環を形成してもよい。

【0181】

前記一般式(I)のR¹、R²は置換若しくは非置換アルキル、置換若しくは非置換アリール基を表し、また、R¹、R²はそれが結合している2級炭素原子(CH)と共に環を形成してもよい。R¹、R²が置換若しくは非置換アルキル基を表すとき、アルキル基としてはメチル基、エチル基、イソプロピル基、t-ブチル基、シクロヘキシル基などの直鎖状、分岐状若しくは環状のアルキル基が挙げられ、炭素数1から25までのものが好適に用いられる。R¹、R²が置換若しくは

非置換アリール基を表すとき、アリール基には炭素環式アリール基と複素環式アリール基が含まれる。炭素環式アリール基としてはフェニル基、ナフチル基、アントラセニル基、ピレニル基など炭素数6から19のものが用いられる。また、複素環式アリール基としてはピリジル基、フリル基、その他ベンゼン環が縮環したキノリル基、ベンゾフリル基、チオキサントン基、カルバゾール基などの炭素数3～20、ヘテロ原子数1～5を含むものが用いられる。

【0182】

R¹、R²が置換アルキル基、置換アリール基であるとき、置換基としてはメトキシ基、エトキシ基などの炭素数1～10までのアルコキシ基、フッ素原子、塩素原子、臭素原子などのハロゲン原子、トリフルオロメチル基、トリクロロメチル基のようなハロゲン置換されたアルキル基、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、*t*-ブチルオキシカルボニル基、*p*-クロロフェニルオキシカルボニルなどの炭素数2から15までのアルコキシカルボニル基又はアリールオキシカルボニル基；水酸基；アセチルオキシ、ベンゾイルオキシ、*p*-ジフェニルアミノベンゾイルオキシなどのアシルオキシ基；*t*-ブチルオキシカルボニルオキシ基などのカルボネート基；*t*-ブチルオキシカルボニルメチルオキシ基、2-ピラニルオキシ基などのエーテル基；アミノ基、ジメチルアミノ基、ジフェニルアミノ基、モルフォリノ基、アセチルアミノ基などの置換、非置換のアミノ基；メチルチオ基、フェニルチオ基などのチオエーテル基；ビニル基、ステリル基などのアルケニル基；ニトロ基；シアノ基；ホルミル基、アセチル基、ベンゾイル基などのアシル基；フェニル基、ナフチル基のようなアリール基；ピリジル基のようなヘテロアリール基等を挙げることができる。また、R¹、R²が置換アリール基であるとき、置換基としては、前述したものの他にもメチル基、エチル基などのアルキル基を用いることができる。

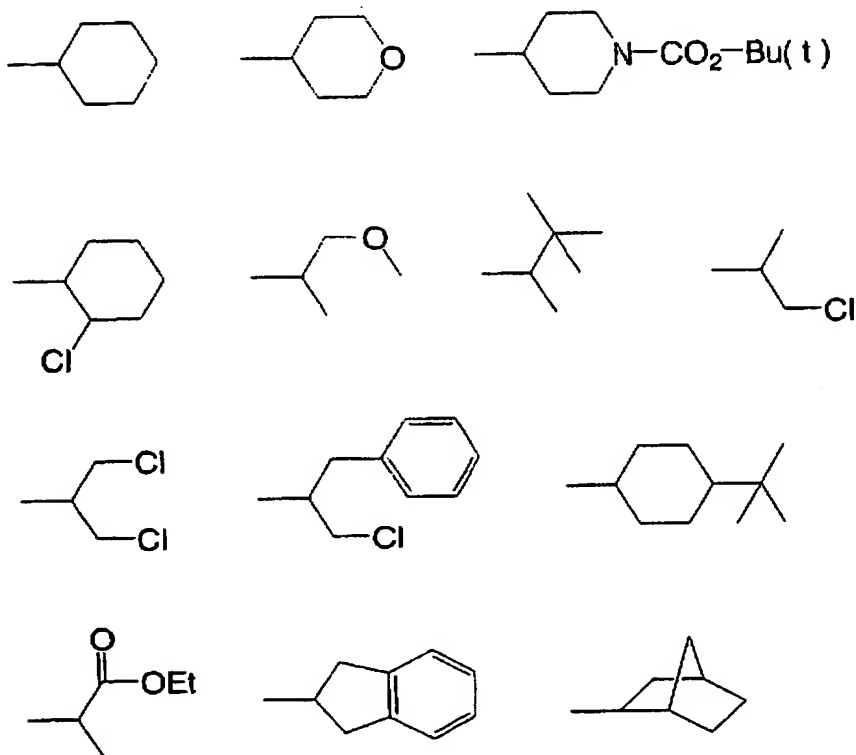
【0183】

上記のR¹、R²としては、感材の保存安定性に優れる点で、置換、非置換のアルキル基が好ましく、経時安定性の点で、アルコキシ基、カルボニル基、アルコキシカルボニル基、シアノ基、ハロゲン基などの電子吸引性基で置換されたアルキル基、若しくはシクロヘキシル基、ノルボルニル基などのアルキル基が特に好

ましい。物性値としては、重クロロホルム中、プロトンNMRにおける2級メチン水素のケミカルシフトが4.4 ppmよりも低磁場に現れる化合物が好ましく、4.6 ppmよりも低磁場に現れる化合物がより好ましい。このように、電子吸引性基で置換されたアルキル基が特に好ましいのは、熱分解反応時に中間体として生成していると思われるカルボカチオンが電子吸引性基により不安定化し、分解が抑制されるためであると考えられる。具体的には、 $-CHR^1R^2$ の構造としては、下記式で表される構造が特に好ましい。

【0184】

【化34】

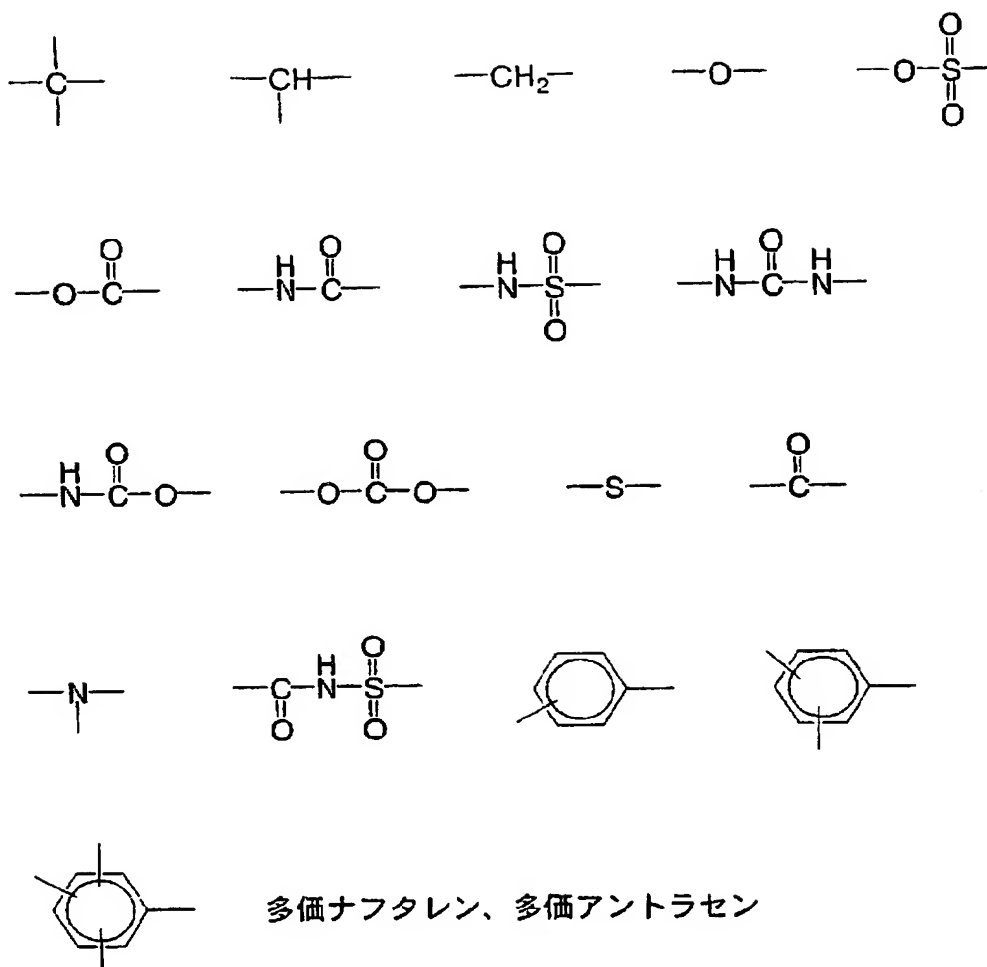


【0185】

また、前記一般式 (I) のLで表される非金属原子からなる多価の連結基とは、1から60個までの炭素原子、0個から10個までの窒素原子、0個から50個までの酸素原子、1個から100個までの水素原子、及び0個から20個までの硫黄原子から成り立つものである。より具体的な連結基としては下記の構造単位が組み合わさって構成されるものを挙げることができる。

【0186】

【化35】



多価ナフタレン、多価アントラセン

【0187】

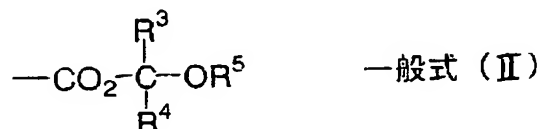
多価の連結基が置換基を有する場合、置換基としてはメチル基、エチル基等の炭素数1から20までのアルキル基、フェニル基、ナフチル基等の炭素数6から16までのアリール基、水酸基、カルボキシ基、スルホンアミド基、N-スルホニルアミド基、アセトキシ基のような炭素数1から6までのアシルオキシ基、メトキシ基、エトキシ基のような炭素数1から6までのアルコキシ基、塩素、臭素のようなハロゲン原子、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、シクロヘキシルオキシカルボニル基のような炭素数2から7までのアルコキシカルボニル基、シアノ基、t-ブチルカーボネートのような炭酸エステル基等を用いる

ことができる。

本発明において、疎水性から親水性に変化する官能基として特に優れているアルコキシアルキルエステル基としては、下記一般式 (I I) で表されるものである。

【0188】

【化36】



【0189】

一般式 (I I) 中、 R^3 は水素原子を表し、 R^4 は水素原子又は炭素数18個以下のアルキル基を表し、 R^5 は炭素数18個以下のアルキル基を表す。また、 R^3 、 R^4 及び R^5 の内の2つが結合して間を形成してもよい。特に、 R^4 及び R^5 が結合して5又は6員環を形成することが好ましい。

【0190】

以上、本発明における疎水性から親水性に変化する官能基としては、一般式 (I) で表される2級のアルキルスルホン酸エステル基が特に好ましい。

前記一般式 (I) ~ (I I) で表される官能基の具体例を以下に示す。

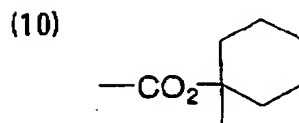
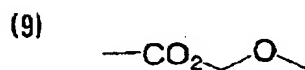
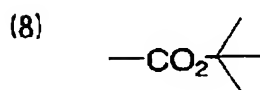
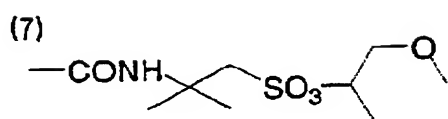
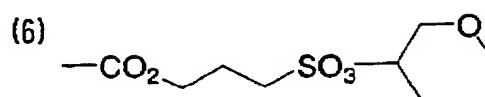
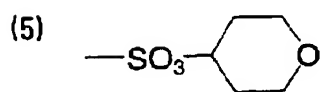
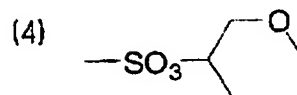
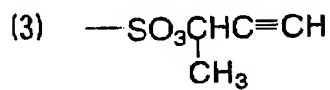
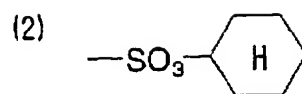
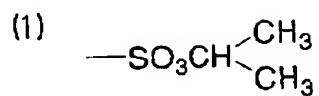
【0191】

以上、本発明における疎水性から親水性に変化する官能基としては、一般式 (I) で表される2級のアルキルスルホン酸エステル基が特に好ましい。

前記一般式 (I) ~ (I I) で表される官能基の具体例を以下に示す。

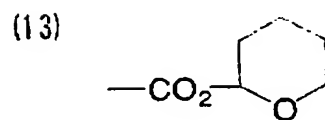
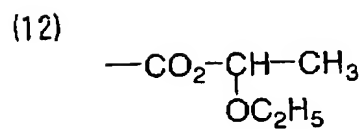
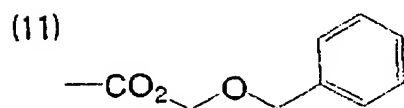
【0192】

【化 3 7】



【0193】

【化 3 8】



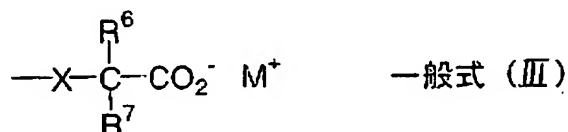
【0194】

(親水性から疎水性に変化する官能基)

本発明において、熱、酸又は放射線により親水性から疎水性に変化する官能基としては、公知の官能基を挙げることができ、特に限定されないが、下記一般式 (III) で示されるカルボン酸基及びカルボン酸塩基が好適なものとして挙げられる。

【0195】

【化39】



【0196】

一般式 (III) 中、Xは-O-、-S-、-Se-、-NR⁸-、-CO-、-SO-、-SO₂-、-PO-、-SiR⁸R⁹-、-CS-を表し、R⁶、R⁷、R⁸、R⁹は各々独立して1価の基を表し、Mは陽電荷を有するイオンを表す。)

R⁶、R⁷、R⁸、R⁹の具体例としては、-F、-Cl、-Br、-I、-CN、-R¹⁰、-OR¹⁰、-OCOR¹⁰、-OCOOR¹⁰、-OCONR¹⁰R¹¹、-OSO₂R¹⁰、-COR¹⁰、-COOR¹⁰、-CONR¹⁰R¹¹、-NR¹⁰R¹¹、-NR¹⁰-COR¹¹、-NR¹⁰-COOR¹¹、-NR¹⁰-CONR¹¹R¹²、-SR¹⁰、-SOR¹⁰、-SO₂R¹⁰、-SO₃R¹⁰等が挙げられる。

R¹⁰、R¹¹、R¹²としては、水素、アルキル基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基である。

【0197】

これらのうち、R⁶、R⁷、R⁸、R⁹として好ましいのは、水素、アルキル基、アリール基、アルキニル基、アルケニル基である。

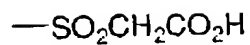
Mの具体例としては、前述のような陽電荷を有するイオンが挙げられる。

前記一般式 (III) で表される官能基の具体例を以下に示す。

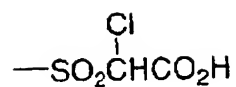
【0198】

【化 40】

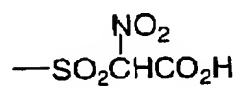
(14)



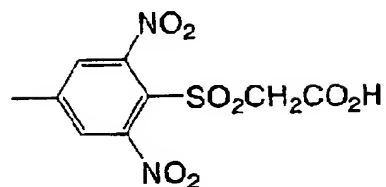
(15)



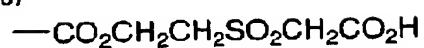
(16)



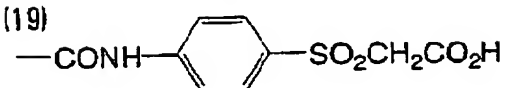
(17)



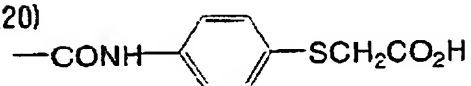
(18)



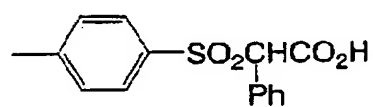
(19)



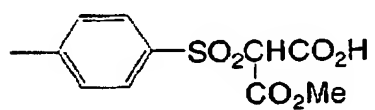
(20)



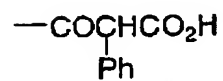
(21)



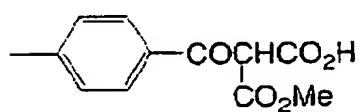
(22)



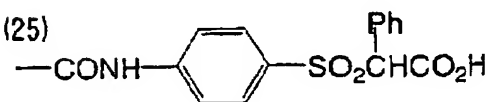
(23)



(24)

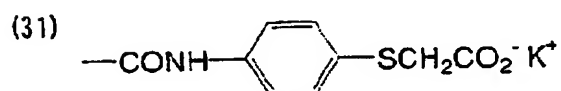
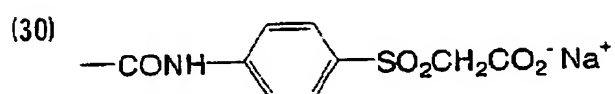
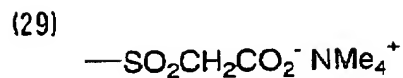
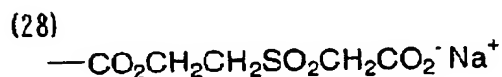
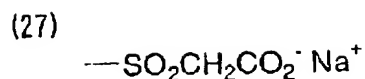
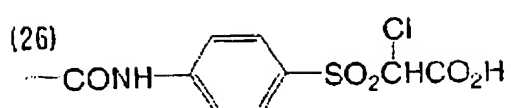


(25)



【0199】

【化 4 1】



【0200】

本発明における極性変換基を有する高分子化合物は、上記のような官能基を有するモノマー1種の単独重合体であっても、2種以上の共重合体であってもよい。また、本発明の効果を損なわない限り、他のモノマーとの共重合体であってもよい。また、本発明の効果を損なわない限り、他のモノマーとの共重合体であってもよい。

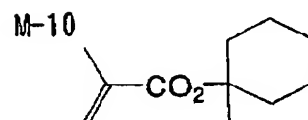
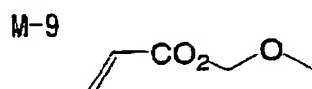
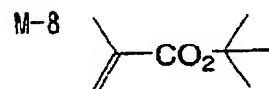
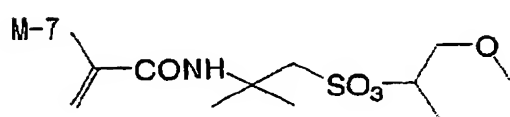
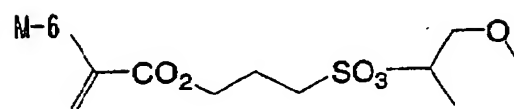
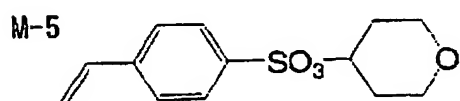
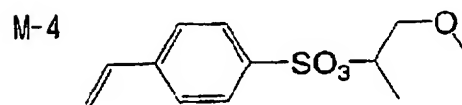
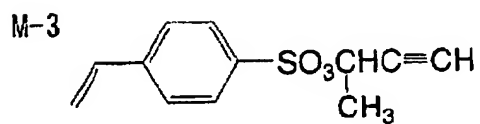
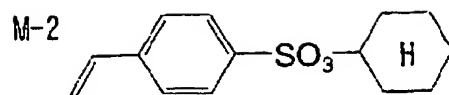
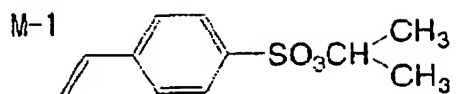
【0201】

なお、上記のような官能基を有するモノマーの具体例を以下に示す。

(前記一般式 (I) ~ (III) で表される官能基を有するモノマーの具体例)

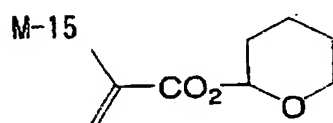
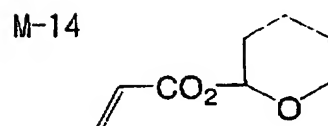
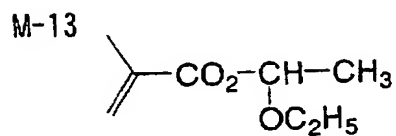
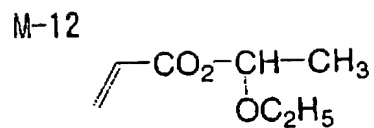
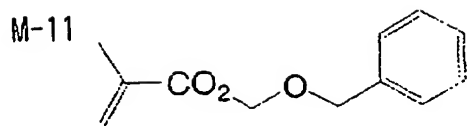
【0202】

【化 4 2】



【 0 2 0 3 】

【化 4 3】



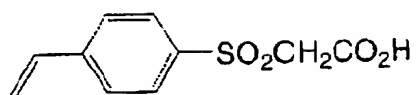
【0204】

(前記一般式 (III) で表される官能基を有するモノマーの具体例)

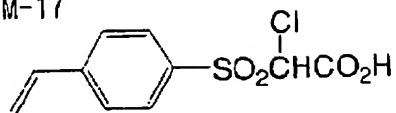
【0205】

【化 4 4】

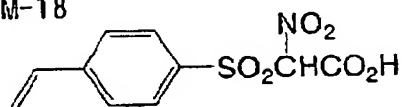
M-16



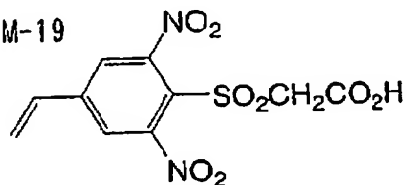
M-17



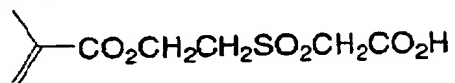
M-18



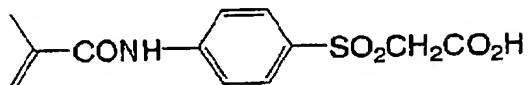
M-19



M-20



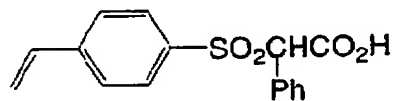
M-21



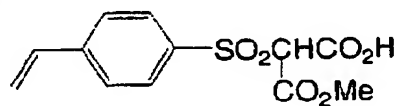
M-22



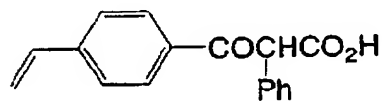
M-23



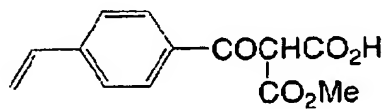
M-24



M-25

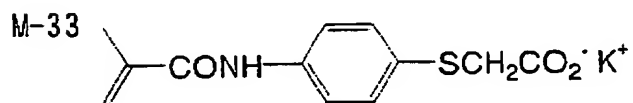
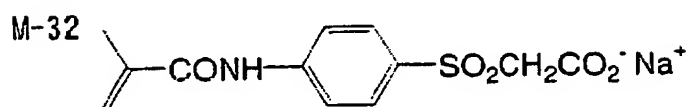
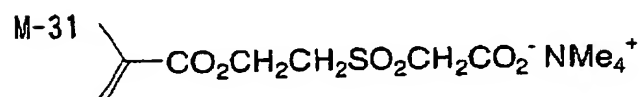
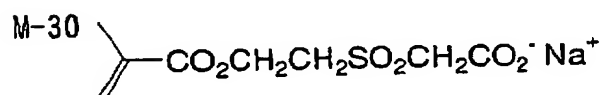
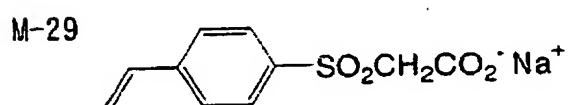
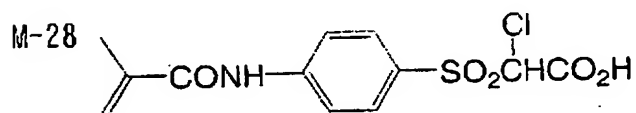
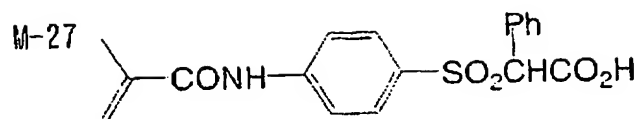


M-26



【 0 2 0 6 】

【化 4 5】



【0207】

(光熱変換物質)

なお、本工程による親水性領域及び疎水性領域（親／疎水性パターン）の形成を熱で行う場合は、光熱変換物質をパターン形成材料中のどこかに含有させ、I

Rレーザーなどで画像様に露光することが好ましい。光熱変換物質を含有させる部分としては、例えば、グラフトポリマー層、重合開始層、支持体のいずれでもよい。或いは、重合開始層と支持体基板との間に光熱変換物質層を別途設け、そこに添加してもよい。

適用可能な光熱変換物質としては、紫外線、可視光線、赤外線、白色光線等の光を吸収して熱に変換し得る物質ならば全て使用できる。例えば、カーボンブラック、カーボングラファイト、顔料、フタロシアニン系顔料、鉄粉、黒鉛粉末、酸化鉄粉、酸化鉛、酸化銀、酸化クロム、硫化鉄、硫化クロム等が挙げられる。特に、好ましいのは、波長760nmから1200nmの赤外線を有効に吸収する染料、顔料又は金属である。

【0208】

(酸発生物質)

本工程による親水性領域及び疎水性領域（親／疎水性パターン）の形成を酸加水分解により行う場合は、パターン形成材料のどこかに酸発生物質を含有させ、活性光線により画像様に露光することが好ましい。酸発生物質を含有させる部分としては、例えば、グラフトポリマー層、重合開始層、支持体のいずれでもよい。或いは、重合開始層と支持体基板との間に酸発生素材層を別途設け、そこに添加してもよい。

【0209】

酸発生剤としては、熱若しくは光により酸を発生する化合物であり、一般的には、光カチオン重合の光開始剤、光ラジカル重合の光開始剤、色素類の光消色剤、光変色剤、マイクロレジスト等に使用されている公知の光により酸を発生する化合物及びそれらの混合物等を挙げることができ、これらを適宜選択して使用することができる。

【0210】

例えば、S. I. Schlesinger, Photogr. Sci. Eng., 18,387(1974)、T. S. Ball et al., Polymer, 21,423(1980)等に記載のジアゾニウム塩、米国特許第4,069,055号明細書、同4,069,056号明細書、特開平3-140140号公報等に記載のアンモニウム塩、D. C. Necker et al., Macromolecules,

17,2468(1984)、C. S. Wen et al., Teh, Proc. Conf. Rad. Curing ASIA, p478, Tokyo, Oct(1988)、米国特許第4, 069, 055号明細書、同4, 069, 056号明細書等に記載のホスホニウム塩、J. V. Crivello et al., Macromolecules, 10(6), 1307(1977)、Chem. & Eng. News, Nov. 28, p31(1988)、欧州特許第104, 143号明細書、米国特許第339, 049号明細書、同第410, 201号明細書、特開平2-150848号公報、特開平2-296514号公報等に記載のヨードニウム塩、

【0211】

J. V. Crivello et al., Polymer J. 17, 73(1985)、J. V. Crivello et al., J. Org. Chem., 43, 3055(1978)、W. R. Watt et al., J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 22, 1789(1984)、J. V. Crivello et al., Polymer Bull., 14, 279(1985)、J. V. Crivello et al., Macromolecules, 14(5), 1141(1981)、J. V. Crivello et al., J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 17, 2877(1979)、欧州特許第370, 693号明細書、米国特許第3, 902, 114号明細書、欧州特許第233, 567号明細書、同297, 443号明細書、同297, 442号明細書、米国特許第4, 933, 377号明細書、同4, 491, 628号明細書、同5, 041, 358号明細書、同4, 760, 013号明細書、同4, 734, 444号明細書、同2, 833, 827号明細書、独国特許第2, 904, 626号明細書、同3, 604, 580号明細書、同3, 604, 581号明細書、等に記載のスルホニウム塩、J. V. Crivello et al., Macromolecules, 10(6), 1307(1977)、J. V. Crivello et al., J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 17, 1047(1979) 等に記載のセレノニウム塩、C. S. Wen et al., Teh, Proc. Conf. Rad. Curing ASIA, p478, Tokyo, Oct(1988) 等に記載のアルソニウム塩等のオニウム塩、米国特許第3, 905, 815号明細書、特公昭46-4605号公報、特開昭48-36281号公報、特開昭55-32070号公報、特開昭60-239736号公報、特開昭61-169835号公報、特開昭61-169837号公報、特開昭62-58241号公報、特開昭62-212401号公報、特開昭63-70243号公報、特開昭63-298339号公報、等に記載の有機ハロゲン化合物、K. Meier et al., J. Rad. Curing, 13(4)

, 26(1986)、T. P. Gill et al., Inorg. Chem., 19, 3007(1980)、D. Astruc, Acc. Chem. Res., 19(12), 377(1986)、特開平 2 - 1 6 1 4 4 5 号公報、等に記載の有機金属／有機ハロゲン化物、

【 0 2 1 2 】

S. Hayase et al., J. Polymer Sci., 25, 753(1987)、E. Reichman et al., J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 23, 1(1985)、Q. Q. Zhu et al., J. Photochem., 36, 85, 39, 317(1987)、B. Amit et al., Tetrahedron Lett., (24) 205(1973)、D. H. R. Barton et al., J. Chem. Soc., 3571(1965)、P. M. Collins et al., J. Chem. Soc., Perkin I, 1695(1975)、M. Rudinstein et al., Tetrahedron Lett., (17), 1445(1975)、J. W. Walker et al., J. Am. Chem. Soc., 110, 7170(1988)、S. C. Busman et al., J. Imaging Technol., 11(4), (1985)、H. M. Houlihan et al., Macromolecules, 21, 2001(1988)、P. M. Collins et al., J. Chem. Soc., Chem. Commun., 532(1972)、S. Hayase et al., Macromolecules, 18, 1799(1985)、E. Reichmanis et al., J. Electrochem. Soc., Solid State Sci. Technol., 130(6)、F. M. Houlihan et al., Macromolecules, 21, 2001(1988)、欧州特許第 0 2 9 0, 7 5 0 号明細書、同 0 4 6, 0 8 3 号明細書、同 1 5 6, 5 3 5 号明細書、同 2 7 1, 8 5 1 号明細書、同 0, 3 8 8, 3 4 3 号明細書、米国特許第 3, 9 0 1, 7 1 0 号明細書、同 4, 1 8 1, 5 3 1 号明細書、特開昭 6 0 - 1 9 8 5 3 8 号公報、特開昭 5 3 - 1 3 3 0 2 2 号公報、等に記載の α -ニトロベンジル型保護基を有する光酸発生剤、

【 0 2 1 3 】

TUNOOKA et al., Polymer Preprints Japan, 35(8)、G. Berner et al., J. Rad. Curing, 13(4)、W. J. Mijs et al., Coating Technol., 55(697), 45(1983)、Akzo、H. Adachi et al., Polymer Preprints, Japan, 37(3)、欧州特許第 0 1 9 9, 6 7 2 号明細書、同 8 4 5 1 5 号明細書、同 1 9 9, 6 7 2 号明細書、同 0 4 4, 1 1 5 号明細書、同 0 1 0 1, 1 2 2 号明細書、米国特許第 4, 6 1 8, 5 5 4 号明細書、同 4, 3 7 1, 6 0 5 号明細書、同 4, 4 3 1, 7 7 4 号明細書、特開昭 6 4 - 1 8 1 4 3 号公報、特開平 2 - 2 4 5 7 5 6 号公報、特開平 3 - 1 4 0 1 0 9 号公報、等に記載のイミノスルホネート等に代表される光分

解してスルホン酸を発生する化合物、特開昭61-166544号公報、等に記載のジスルホン化合物を挙げることができる。

【0214】

以上のようにして、重合開始層表面に親水性領域と疎水性領域とからなるパターンを形成することができる。

【0215】

< (c) 微粒子吸着工程 >

本工程では、上記 (b) 工程により形成された親水性領域又は疎水性領域に微粒子を吸着させる。本工程に適用される微粒子及びその吸着方法については、前記微粒子吸着パターン形成方法 (1) における (c) 工程と同様の内容が適用できる。また、微粒子はそのまま用いてもよいし、吸着させるグラフトポリマーの極性に応じて表面処理を施してもよい。

【0216】

〔2〕 微粒子吸着パターン材料

本発明の微粒子吸着パターン材料は、前述した本発明の微粒子吸着パターン形成方法を使用して作製されたことを特徴とする。

本発明の微粒子吸着パターン材料においては、支持体上の所望の領域のみに、擦りなどの機械的な操作によっても剥がれることがない強固で均質な微粒子吸着パターンが形成されている。また、本発明の微粒子吸着パターン材料は、前述した本発明の微粒子吸着パターン形成方法により、簡便な操作で形成されることから、大面積の微粒子吸着パターン材料としても好適である。

従って、上記のような特徴を備えた本発明の微粒子吸着パターン材料は、例えば、カラーフィルター、シャープカットフィルター、非線形光学材料等の光学材料；有機発光素子；マイクロレンズアレイ；磁気材料；光スイッチ等、種々の用途に有用である。

【0217】

【実施例】

以下に実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれに制限されるものではない。

【0218】

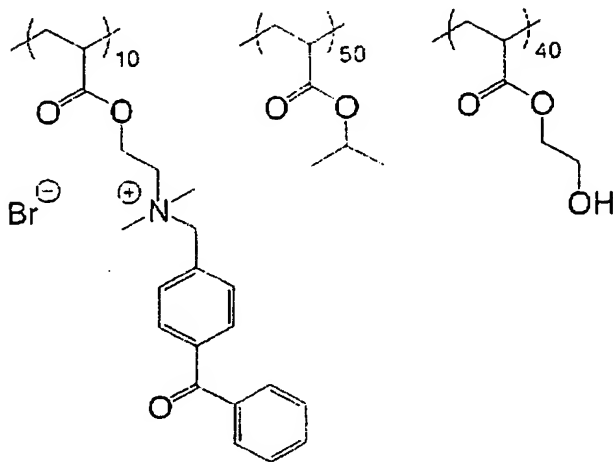
〔実施例1〕

(特定重合開始ポリマーAの合成)

300mlの三口フラスコに、プロピレングリコールモノメチルエーテル (MFG) 30gを加え75度に加熱した。そこに、[2-(Acryloyloxy)ethyl] (4-benzoylbenzyl) dimethyl ammonium bromide 8.1gと、2-Hydroxyethylmethacrylate 9.9gと、isopropylmethacrylate 13.5gと、ジメチル-2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオネート) 0.43gと、MFG 30gと、の溶液を2.5時間かけて滴下した。その後、反応温度を80度に上げ、更に2時間反応させ、下記特定重合開始ポリマーAを得た。

【0219】

【化46】



【0220】

(重合開始層の形成)

膜厚0.188mmのポリエチレンテレフタレートフィルム(製品名:M4100、東洋紡社製)を支持体として用い、その表面に下記の重合開始層塗布液Aをロッドバー18番を用いて塗布し、110℃で10分乾燥・架橋反応させた。得られた重合開始層の膜厚は6.2μmであった。

【0221】

ー重合開始層塗布液Aー

・ 上記特定重合開始ポリマーA	0.4 g
・ TDI (トリレンー2, 4ージイソシアネート)	0.16 g
・ メチルエチルケトン	1.6 g

【0222】

(グラフト重合)

次に、得られたフィルムをアクリル酸水溶液 (10 質量%) に浸漬し、アルゴン雰囲気下で 400 W 高圧水銀灯を使用し 30 分間パターン露光をした。

光照射後得られたフィルムをイオン交換水で良く洗浄し、アクリル酸が画像様にグラフトされたアクリル酸のグラフトポリマーパターン (グラフトポリマー生成領域) が形成された基材を得た。

【0223】

(アクリル酸グラフトパターンへの TiO_2 微粒子の吸着)

上記で得たアクリル酸のグラフトポリマーパターンが形成された基材を、正荷電を有する TiO_2 微粒子水分散液 (1.5 質量%、粒径: 約 20 nm、シーアイ化成 (社) 製) に 1 時間浸漬し、 TiO_2 微粒子水分散液由来の分散剤が表面に吸着した TiO_2 微粒子を、グラフトポリマーパターンに吸着させた後に取り出し、良く水洗を行った後、水中で布 (BEMCOT、旭化成工業社製) を用いて手で往復 30 回擦った。その後乾燥し、実施例 1 の微粒子吸着パターン材料を得た。

【0224】

<評価>

得られた微粒子吸着パターン材料を、走査型電子顕微鏡 (JEOL S800) にて、表面及び断面を 5 万倍で観察したところ TiO_2 微粒子が、グラフト膜中に入り込み、グラフト膜中で微粒子が積層されたパターンであることが判明した。また、グラフト以外の部分には殆ど微粒子は付着しておらず、ディスクリのよいパターンであることが判明した。

さらに、このサンプルを再度、水中で布で 50 回洗浄したのち、電子顕微鏡観

察を行ったが、初めと同様のグラフト膜中で微粒子が積層された鮮明なパターンであり、擦り操作によってはパターン形状は変わらず、強度の強いパターンであることが判明した。

また、 TiO_2 微粒子のゼータ電位を、Malvern Instruments社製のzetasisizer 2000を用いて測定したところ+42mVであり、正電荷であることが確かめられた。

【0225】

〔実施例2〕

(アクリル酸グラフトパターンへの Al_2O_3 微粒子の吸着)

実施例1において、アクリル酸のグラフトポリマーパターンに吸着させた微粒子を、 Al_2O_3 微粒子(粒径:約10nm、シーアイ化成(社)製)に代えて、 Al_2O_3 微粒子水分散液由来の分散剤が表面に吸着した Al_2O_3 微粒子を、グラフトポリマーパターンに吸着させた以外は、実施例1と同様にして、微粒子吸着パターン材料を得た。

得られた微粒子吸着パターン材料について、実施例1と同様に、走査型電子顕微鏡により観察したところ、グラフト膜中で微粒子が積層された鮮明なパターンが観察された。また、実施例1と同様の繰り返し擦る操作を行った場合でもパターンの形状は変わらなかった。

さらに、 Al_2O_3 微粒子のゼータ電位は+77mVであり、正電荷であることが確かめられた。

【0226】

〔実施例3〕

実施例1と同様の方法で作製された重合開始層が形成されたフィルムを、〔2-(メタクリロイロキシ)エチル〕トリメチルアンモニウムクロライド水溶液(30質量%)に浸漬し、アルゴン雰囲気下で400W高圧水銀灯を使用し30分間パターン露光をした。

光照射後、得られたフィルムをイオン交換水で良く洗浄し、〔2-(メタクリロイロキシ)エチル〕トリメチルアンモニウムクロライドが画像様にグラフトされた〔2-(メタクリロイロキシ)エチル〕トリメチルアンモニウムクロラ

イドのグラフトパターン（グラフトポリマー生成領域）が形成された基材を得た。

得られた基材を、ZnO微粒子水分散液（1.5質量%、粒径：約15nm、シーアイ化成（社）製、1.5質量%、粒径：約20nm、シーアイ化成（社）製）に1時間浸漬し、ZnO微粒子水分散液由来の分散剤が表面に吸着したZnO微粒子を、グラフトポリマーパターンに吸着させた後に取り出し、良く水洗を行った後、水中で布（BEMCOT、旭化成工業社製）を用いて手で往復30回擦った。その後、乾燥し、実施例3の微粒子吸着パターン材料を得た。

得られた微粒子吸着パターン材料について、実施例1と同様に、走査型電子顕微鏡により観察したところグラフト膜中で微粒子が積層された鮮明なパターンが観察された。

さらに、ZnO微粒子のゼータ電位を測定したところ、-60mVであり、負電荷であることが確かめられた。

【0227】

〔実施例4〕

（重合開始層の形成）

膜厚0.188mmのポリエチレンテレフタレートフィルム（製品名：M4100、東洋紡社製）を支持体として用い、その表面に下記の重合開始層塗布液Bをロッドバー18番を用いて塗布し、110℃で10分乾燥・架橋反応させた。得られた重合開始層の膜厚は6.2μmであった。

【0228】

—重合開始層塗布液B—

・前記特定重合開始ポリマーA	0.4g
・TDI（トリレン-2,4-ジイソシアネート）	0.16g
・光熱変換物質（IR125、和光純薬工業（株）社製）	0.1g
・メチルエチルケトン	1.6g

【0229】

（高分子化合物層の形成）

重合開始層が形成された支持体を、10質量%の α （スチレン-4-スルホニ

ル) 酢酸Na塩水溶液に浸漬し、アルゴン雰囲気下で400W高圧水銀灯を使用し30分間光照射した。光照射後、得られた支持体をイオン交換水でよく洗浄し、(スチレン-4-スルホン) 酢酸Na塩がグラフト重合された基材を得た。

得られた基材を、波長830nmの赤外光を発するIRレーザー(ビーム径20 μ m)にて露光した。露光後、イオン交換水で良く洗浄し、画像様に極性変換されたグラフトポリマーパターン(親水性領域及び疎水性領域)が形成された基材を得た。

【0230】

(グラフトポリマーパターンへのTiO₂微粒子の吸着)

上記で得たグラフトポリマーパターンが形成された基材を、実施例1で使用した正荷電を有するTiO₂微粒子水分散液(1.5質量%、粒径:約20nm、シーアイ化成(社)製)に1時間浸漬し、TiO₂微粒子水分散液由来の分散剤が表面に吸着したTiO₂微粒子を、グラフトポリマーパターンに吸着させた後に取り出し、良く水洗を行った後、水中で布(BEMCOT、旭化成工業社製)を用いて手で往復30回擦った。その後乾燥し、実施例4の微粒子吸着パターン材料を得た。

【0231】

<評価>

得られた微粒子吸着パターン材料を、走査型電子顕微鏡(JEOL S800)にて5万倍で観察したところTiO₂微粒子が積層されたパターンであることが判明した。また、グラフト以外の部分には殆ど微粒子は付着しておらず、ディスクリのよいパターンであることが判明した。

さらに、このサンプルを再度、水中で布で85回洗浄したのち、電子顕微鏡観察を行ったが、初めと同様の鮮明なパターンであり、擦り操作によってはパターン形状は変わらず、強度の強いパターンであることが判明した。

【0232】

[実施例5]

実施例1と同様の方法で作製された重合開始層が形成されたフィルムを、ターシャリーブチルアクリレート溶液(30質量%、溶媒:プロピレングリコールモ

ノメチルエーテル) に浸漬し、アルゴン雰囲気下で 400 W 高圧水銀灯を使用し 30 分間露光をした。

光照射後、得られたフィルムをプロピレングリコールモノメチルエーテルで良く洗浄し、ターシャリーブチルアクリレートがグラフトされた基材を得た。該基材上に、下記組成の溶液 A を塗布した。得られた膜 (高分子化合物層) の膜厚は $0.5 \mu\text{m}$ だった。

【0233】

<溶液 A>

- ・トリフェニルスルホニウムトリフラート 0.05 g
- ・メチルエチルケトン 1 g

【0234】

次に、得られた膜に 400 W 高圧水銀灯を使用して 1 分間パターン露光をした後、90℃で 2 分間、後加熱を行った。その後、得られた膜をメチルエチルケトンにて洗浄し、露光部が親水性に変化したグラフトポリマーパターン (親水性領域及び疎水性領域) を形成した。

【0235】

得られたパターンを、正電荷を有する TiO_2 微粒子水分散液 (1.5 質量%、粒径: 約 20 nm、シーアイ化成 (社) 製) に 1 時間浸漬し、 TiO_2 微粒子水分散液由来の分散剤が表面に吸着した TiO_2 微粒子を、グラフトポリマーパターンに吸着させた後に取り出し、良く水洗を行った後、水中で布 (BEMCO T, 旭化成工業社製) を用いて手で往復 30 回擦った。その後乾燥し、実施例 5 の微粒子吸着パターン材料を得た。

【0236】

<評価>

得られた微粒子吸着パターン材料を、走査型電子顕微鏡 (JEOL S800) にて 5 万倍で、断面及び表面を観察したところ TiO_2 微粒子が、グラフト膜中に入り込み、グラフト膜中で微粒子が積層されたパターンであることが判明した。また、グラフト以外の部分には殆ど微粒子は付着しておらず、ディスクリのよいパターンであることが判明した。

さらに、このサンプルを再度、水中で布で50回洗浄したのち、電子顕微鏡観察を行ったが、初めと同様の微粒子がグラフト膜中で積層された鮮明なパターンであり、擦り操作によってはパターン形状は変わらず、強度の強いパターンであることが判明した。

また、 TiO_2 微粒子のゼータ電位を、Malvern Instruments社製のzetasisizer 2000を用いて測定したところ+42mVであり、正電荷であることが確かめられた。

【0237】

【発明の効果】

本発明によれば、擦りなどの機械的な操作によっても剥がれることがない強固で均質な微粒子吸着パターンを、支持体上の所望の領域のみに簡便な操作で形成でき、且つ、大面積のパターン形成に対しても適用可能な微粒子吸着パターン形成方法を提供することができる。また、このような微粒子吸着パターン形成方法により得られた本発明の微粒子吸着パターン材料は、支持体上の所望の領域のみに、擦りなどの機械的な操作によっても剥がれることがない強固で均質な微粒子吸着パターンが形成された材料であり、種々の用途に適用することができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 擦りなどの機械的な操作によっても剥がれることがない強固で均質な微粒子吸着パターンを、支持体上の所望の領域のみに簡便な操作で形成でき、且つ、大面積のパターン形成に対しても適用可能な微粒子吸着パターン形成方法、及び該微粒子吸着パターン形成方法により作製された微粒子吸着パターン材料を提供する。

【解決手段】 支持体上に、側鎖に重合開始能を有する官能基及び架橋性基を有するポリマーを架橋反応により固定化してなる重合開始層を形成する工程と、該重合開始層表面に、極性基を有するグラフトポリマーがパターン状に存在するパターンを形成する工程と、該グラフトポリマーに微粒子を吸着させる工程と、を有することを特徴とする微粒子吸着パターン形成方法、及び該微粒子吸着パターン形成方法により作製された微粒子吸着パターン材料である。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 3 - 1 2 9 1 5 0

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 5 2 0 1]

1. 変更年月日	1 9 9 0 年 8 月 1 4 日
[変更理由]	新規登録
住 所	神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地
氏 名	富士写真フイルム株式会社